

München, 1960.

**Zerfallsreaktionen von
Tetrazolen und Triazolen**

Michael Seidel

Zerfallsreaktionen von Tetrazolen und Triazolen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Michael Seidel

aus

Berlin

1960



Berichterstatter: Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: **24. FEB. 1960**

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Institut der Universität München in der Zeit von Juli 1957 bis November 1959 ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. R. Huisgen

danke ich aufrichtig für die wertvollen Ratschläge und für das mir jederzeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Ferner möchte ich Frau N. Ott, Frl. S. Anneser und Herrn H. Huber für die Aufnahme der Spektren und Frl. S. Hohenleitner und Herrn H. Schulz für die Ausführung der Mikroanalysen danken. Herr K. Grabbe und Herr R. Jakob halfen mir in dankenswerter Weise bei manchen präparativen Arbeiten.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

Seite

THEORETISCHER TEIL

A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Diskussion der Ergebnisse	5
I. Acylierende Ringöffnung von 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazolen mit Imidchloriden zu 1.2.4-Triazolen	5
II. Acylierende Ringöffnung von 5-Phenyl-tetrazol mit Aryliso- cyanaten und Phenylsenföf	6
III. Acylierende Ringöffnung von 5-substituierten Tetrazolen mit Thiobenzoylchlorid	7
IV. Darstellung und Thermolyse des 1-Benzoyl-4.5-diphenyl- 1.2.3-triazols	8
V. Versuche zur Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol	9
VI. Die Thermolyse von 2.5-disubstituierten Tetrazolen	17
1. Die Thermolyse von 2.5-Diphenyl-tetrazol	17
2. Die Thermolyse von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol	27
3. Die Thermolyse von 5-Methyl-2-phenyl-tetrazol	30
VII. Freisetzung des Diphenyl-nitrilimins aus Phenyl-benzhydrazid- chlorid	30

EXPERIMENTELLER TEIL

I. Acylierende Ringöffnung von 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazolen mit Imidchloriden zu 1.2.4-Triazolen	33
1. Darstellung der Tetrazole	33
2. Darstellung der für die Imidchloride benötigten Säureamide ...	33
3. Darstellung der Imidchloride	33
4. Umsetzungen der 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazole mit den Imid- chloriden	34
II. Acylierende Ringöffnung von 5-Phenyl-tetrazol mit Arylisocyanaten und Phenylsenföf	38
1. 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol	38
2. 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol	38
3. 2-Phenyl-(α -naphthylamino)-1.3.4-oxdiazol	38

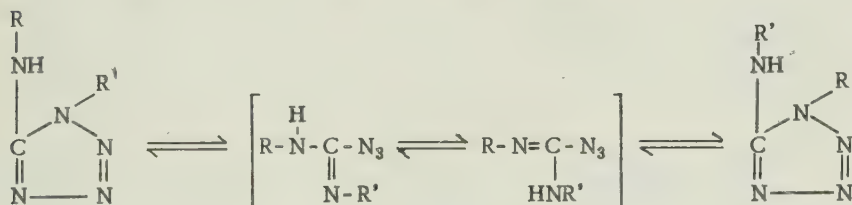
III. Acylierende Ringöffnung von 5-Phenyl-tetrazol mit Thiobenzoyl-chlorid	39
IV. Darstellung und Thermolyse des 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazols	40
V. Versuche zur Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol	41
1. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in aromatischen Nitrilen ...	41
2. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in Anilin	44
3. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in p-Chloranilin	45
4. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in N-Methylanilin und Phenol.	45
5. Zersetzung von 5-Phenyltetrazol in 1,3-Dimethoxybenzol	45
6. Zersetzung von 5-Phenyltetrazol in Benzylamin	46
7. Zusätzliche Versuche zum Zerfallsmechanismus des 5-Phenyl-tetra-zols	46
VI. Die Thermolyse von 2,5-disubstituierten Tetrazolen	48
1. Die Thermolyse von 2,5-Diphenyl-tetrazol in Verbindungen HX .	48
2. 1,3-dipolare Additionen des C.N-Diphenyl-nitrilimins	50
a) Aromatische Aldehyde	50
b) Benzalanilin	51
c) Aromatische Nitrile	52
d) Aktivierte Olefine und α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen	53
e) Alkine	56
f) Isocyanate und Phenylsenföhl	58
3. Weitere Zerfallsreaktionen des 2,5-Diphenyl-tetrazols	59
4. Darstellung einiger Vergleichspräparate	60
a) 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)	60
b) 1,3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5)	60
5. Thermolyse von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol	61
6. Thermolyse von 5-Methyl-2-phenyl-tetrazol	63
VII. Freisetzung des Diphenyl-nitrilimins aus Benz-phenylhydrazid-chlorid	64
Literaturverzeichnis	67

THEORETISCHER TEIL

A. Einleitung und Problemstellung

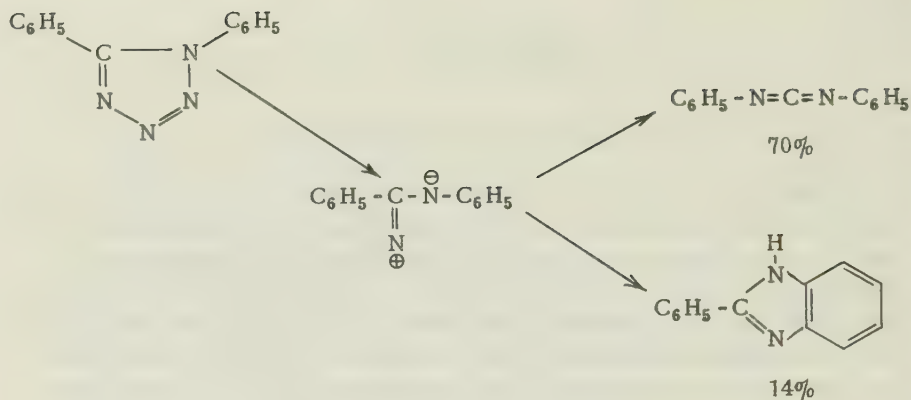
In der Reihe Pyrrol, Pyrazol, Triazol und Tetrazol beobachtet man eine zunehmende Stabilität gegenüber Säuren und Oxydationsmitteln. Die thermische Stabilität in dieser Heterocyclenreihe aber nimmt nicht, wie zu erwarten wäre, in derselben Reihenfolge zu. Das letzte Glied der Reihe, das Pentazol, ist thermisch so instabil, dass es trotz mannigfacher Bemühungen erst in letzter Zeit gefasst werden konnte. R. HUISGEN und I. UGI ¹ bereiteten eine Reihe von Aryl-pentazolen und stellten fest, dass sich diese durchwegs um 0°C unter Stickstoff-Freisetzung zersetzten. Auch gewisse Tetrazole spalten, wenn auch erst bei viel höherer Temperatur, Stickstoff ab. Dieser Befund, dass aromatischer Charakter nicht unbedingt mit thermischer Stabilität einhergehen muss, gab die Anregung, in der folgenden Arbeit die thermischen Zerfallsweisen der Tetrazole und der 1.2.3-Triazole näher zu untersuchen.

Thermische Ringöffnungen von Tetrazolen wurden bereits von W.G. FINNEGAN, R. A. HENRY und E. LIEBER ² beschrieben. Die bei 180-200°C eintretende Isomerisierung der 1-Aryl-5-amino-tetrazole und der 1-Aryl-5-alkyl-amino-tetrazole zu den entsprechenden 5-Aryl-amino-tetrazolen erfolgt über das durch Ringöffnung entstehende Guanylazid und dessen erneuten, nach beiden Seiten möglichen Ringschlusses.

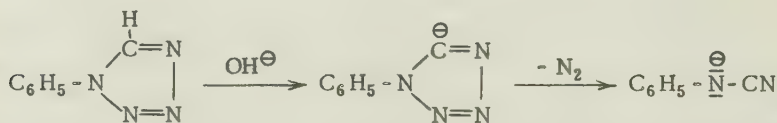


Das Gleichgewicht dieser Isomerisierung konnte von beiden Seiten her eingestellt werden ³; kinetische Messungen ⁴ ergaben dessen Abhängigkeit von den Substituenten.

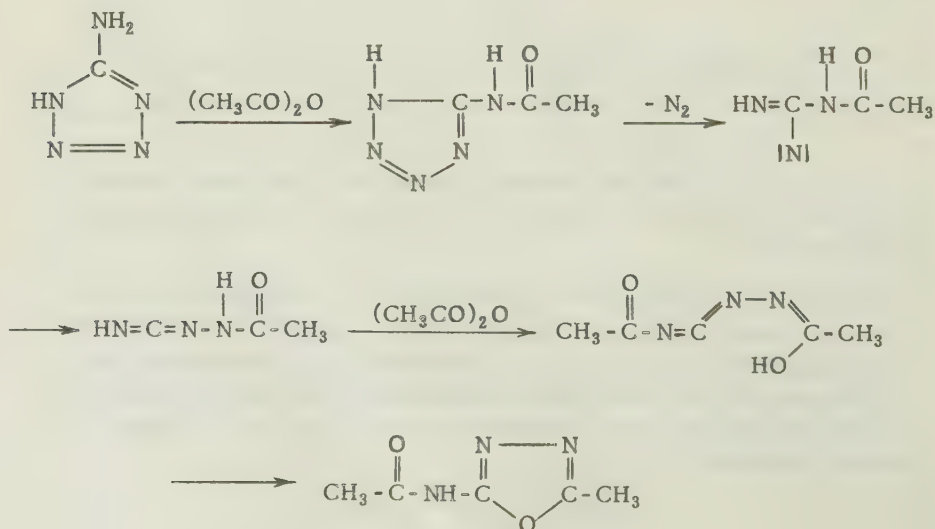
P. A. S. SMITH und K. LEON untersuchten jüngst den thermischen Zerfall von 1,5-Diaryl-tetrazolen ⁵. Diese spalteten bei Temperaturen von 200-230° Stickstoff ab und gehen hauptsächlich unter Arylwanderung in Carbodiimide über. Als Nebenprodukte konnten Produkte eines intramolekularen Ringschlusses der Zwischenstufe gefasst werden. Als Beispiel sei der Zerfall des 1,5-Diphenyl-tetrazols angeführt:



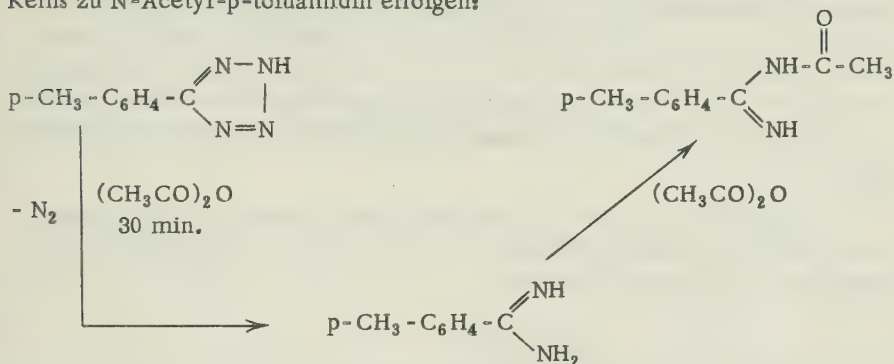
Im Jahre 1930 gelang es R. STOLLE ⁶ 1-Phenyl-tetrazol in siedender 1n NaOH unter Freisetzung von Stickstoff zu zersetzen. Es bildete sich dabei Phenylcyanamid:



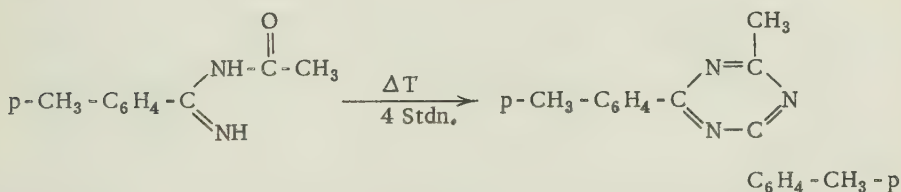
Eine andersartige Ringöffnung des Tetrazol-Systems beschrieb R. STOLLE ⁷, der bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf 5-Amino-tetrazol zu einem Derivat der 1.3.4-Oxiazole gelangte. Die Reaktion wurde über ein Carbodiimid-Derivat als Zwischenstufe formuliert:



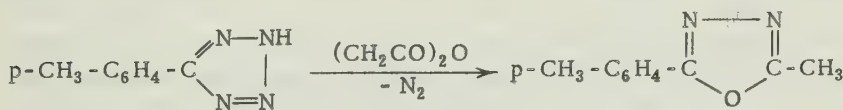
A. PINNER ⁸ berichtete über die Umsetzung des 5-p-Tolyltetrazols mit Acetanhydrid. Unter formaler N₂O-Abspaltung soll hier die Ringöffnung des Tetrazol-Kerns zu N-Acetyl-p-toluamidin erfolgen:



Längeres Erhitzen sollte unter Zersetzung des Amidins zur Bildung von Ditolyl-methyl-1.3.5-triazin führen:



Bei der Nacharbeitung dieser PINNERSchen Befunde beobachteten R. HUISGEN und J. SAUER ⁹ die Entbindung eines Moläquivalents Stickstoff und den Übergang des 5-p-Tolyl-tetrazols in 2-Methyl-5-p-tolyl-1.3.4-oxdiazol in 90% Ausbeute. Eine Veränderung des Produktes trat auch bei achtstündigem Erhitzen nicht ein.

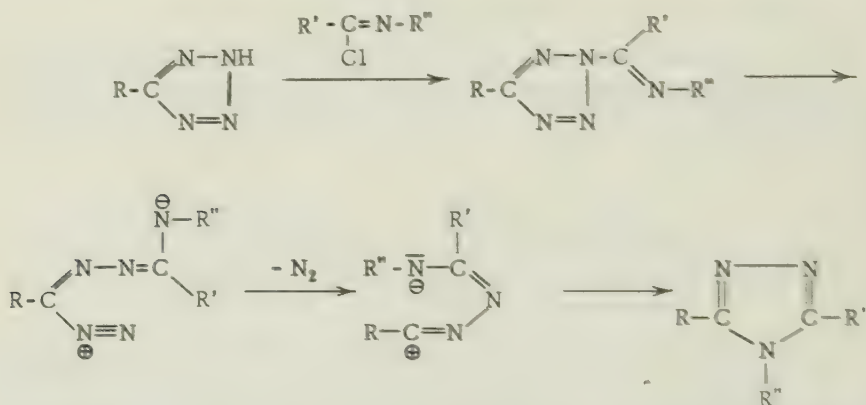


Die Konstitution des erhaltenen Oxdiazols wurde durch die hydrolytische Spaltung bewiesen.

Die Allgemeingültigkeit dieser neuen Oxdiazol-Darstellung konnte von R. HUISGEN, J. SAUER und H.J. STURM ¹⁰ bewiesen werden. Tetrazole mit vielen verschiedenen 5-Substituenten wurden der Reaktion unterworfen. Als ringöffnende Agenzien wurden aromatische und aliphatische Säurechloride sowie Säureanhydride verwendet.

Diese acylierende Ringöffnung 5-substituierter Tetrazole geht sehr viel leichter vonstatten als der thermische Zerfall. In Anwesenheit eines Acylierungsmittels beginnt die Stickstoffentwicklung oft schon bei Raumtemperatur, während z.B. das 5-Phenyl-tetrazol allein erst bei ca. 200° mit merklicher Geschwindigkeit zerfällt. Dieser Unterschied ist wohl auf die Amid- (oder Amidin-) -Mesomerie (s. Schema unten !) zurückzuführen, die bei acylierten Tetrazolen in Konkurrenz zur Tetrazol-Mesomerie tritt und die Stabilisierung der Zwischenstufe erleichtert ¹⁰.

In Analogie zu dem in Ref. ¹⁰ gegebenen Mechanismus der acylierenden Ringöffnung der Tetrazole mit Säurechloriden sollten aus Tetrazolen und Imidchloriden 1.2.4-Triazole entstehen:



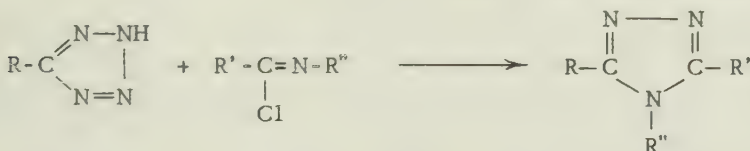
J. SAUER ⁹ konnte in diesem Laboratorium aus 5-Phenyl-tetrazol und Benz-anilid-imidchlorid in Pyridin das 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol in 90% Ausbeute darstellen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war zunächst, diese neue Synthese von 1.2.4-Triazolen auszubauen. Ferner sollte die Wirkung anderer acylierender Agenzien auf 5-Aryl-tetrazole erprobt, sowie die thermische Zersetzung von 5-Aryl-tetrazolen untersucht werden. Ausserdem sollten Versuche zur acylierenden Ringöffnung der 1.2.3-Triazole und zur thermischen Zersetzung der 2.5-disubstituierten Tetrazole angestellt werden.

B. Diskussion der Ergebnisse

I. Acylierende Ringöffnung von 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazolen mit Imidchloriden zu 1.2.4-Triazolen

Fünf 5-Aryl- und Alkyl-tetrazole wurden mit fünf verschiedenen Imidchloriden nach der folgenden Reaktionsgleichung zur Reaktion gebracht:



In Tabelle 1 (s. S. 6) sind die durchgeführten Reaktionen mit der jeweiligen Ausbeute aufgeführt.

Die Reaktion wurde in siedendem Pyridin vorgenommen. Die Ausbeuten beziehen sich auf das eingesetzte Imidchlorid. Weil nicht verbrauchtes Tetrazol wegen seiner sauren Eigenschaften leicht vom Produkt abzutrennen ist, wurde mit einem Überschuss an Tetrazol gearbeitet. Die Reaktion war in allen Fällen in einigen Minuten beendet, was durch Messung der entwickelten Stickstoffmenge ermittelt wurde.

Es handelt sich um ein variationsfähiges synthetisches Prinzip. Lediglich R' kann nicht aliphatisch sein, da die entsprechenden Imidchloride nicht zugänglich sind.

Die Produkte waren farblos mit Ausnahme von X-XII. X-XII enthalten jeweils einen elektronenanziehenden und einen elektronenliefernden Arylsubstituenten. Die stärkere Beteiligung zwitter-ionischer Grenzformeln am Grundzustand verschiebt die Lichtabsorption ins Sichtbare; X ist gelb, XI orangerot und XII ziegelrot.

II. Acylierende Ringöffnung von 5-Phenyl-tetrazol mit Arylisocyanaten und Phenylsenfölen

Bei Verwendung von Isocyanaten erhob sich die Frage, ob im Anschluss an die Ringöffnung und N₂-Abspaltung der erneute Ringschluss über das Stickstoff- oder das Sauerstoffatom stattfinden würde; Abkömmlinge des 1.2.4-Triazols oder des 1.3.4-Oxydiazols wären zu erwarten.

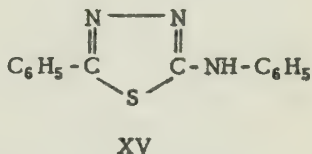
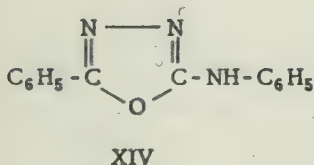
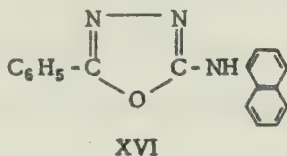
Die Umsetzung geht erst bei 140-150° mit merklicher Geschwindigkeit, wie durch zeitliche Verfolgung der Stickstoffentwicklung festgestellt wurde.

Tabelle 1

Überführung 5-substituierter Tetrazole mit Imidchloriden in 1.2.4-Triazole

	R	R'	R''	Aus- beute %	Schmp.
I	C ₆ H ₅ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	81	268-270°
II	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	77	242-244°
III	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	87	256-258°
IV	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	32	237-240°
V	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	75	224-225°
VI	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	79	264-266°
VII	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	79	217-218°
VIII	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	74	169-171°
IX	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	76	230-232°
X	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	74	222-225°
XI	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	92	260-262°
XII	p-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄ -	p-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	78	234-236°
XIII	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \diagdown \\ \text{CH} - \\ \text{CH}_3 \diagup \end{array}$	p-Cl-C ₆ H ₄ -	C ₆ H ₅ -	61	171-173°

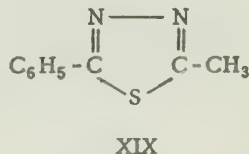
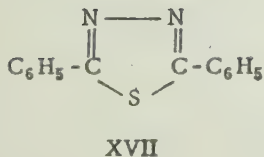
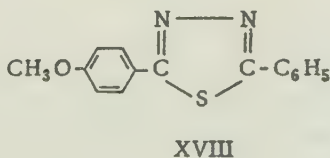
Phenylisocyanat, α -Naphthylisocyanat und Phenylsenföhl wurden eingesetzt. Es bildeten sich 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (XIV), 2-Phenyl-5-(α -naphthylamino)-1.3.4-oxdiazol (XVI) und 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (XV).



XIV fand sich bereits mit Schmp. 217° beschrieben ¹¹. Obwohl die von mir erhaltene Verbindung bei 210-212° schmilzt, bietet die NH-Bande bei 3.08 μ einen entscheidenden Hinweis auf die Konstitution eines 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazols. Das isomere 3.4-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) ¹² schmilzt bei 254-256°. Ein aus Benzal-(4-phenyl)-thiosemicarbazon bereitetes Vergleichspräparat ¹³ erwies sich mit XV identisch.

III. Acylierende Ringöffnung von 5-substituierten Tetrazolen mit Thiobenzoylchlorid

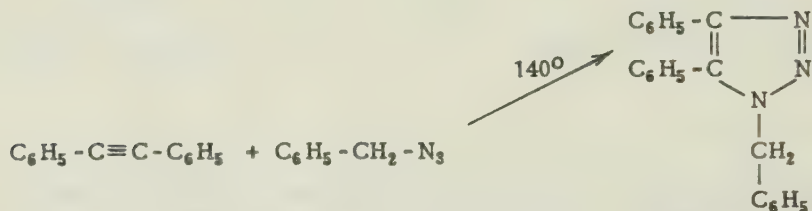
Auch Thiobenzoylchlorid vermochte die acylierende Ringöffnung 5-substituierter Tetrazole herbeizuführen. Es wurden 5-Phenyl-tetrazol, 5-(p-Methoxyphenyl)-tetrazol und 5-Methyl-tetrazol verwendet. Die unten angegebenen Verbindungen, 2,5-Diphenyl-1.3.4-thiodiazol (XVII), 5-(p-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (XVIII) und 2-Methyl-5-phenyl-1.3.4-thiodiazol (XIX), bildeten sich in Ausbeuten von 50 bzw. 55 und 39% d.Th..



Beim Vermischen der Ausgangsmaterialien in Pyridin bei Raumtemperatur begann bereits leichte Stickstoffentwicklung. Die Reaktionen wurden dann bei 70° abgeschlossen. Mit 141-143° zeigte das schon bekannte 2,5-Diphenyl-1,3,4-Thiodiazol den Schmp. der Literatur ¹⁴ (141-142°).

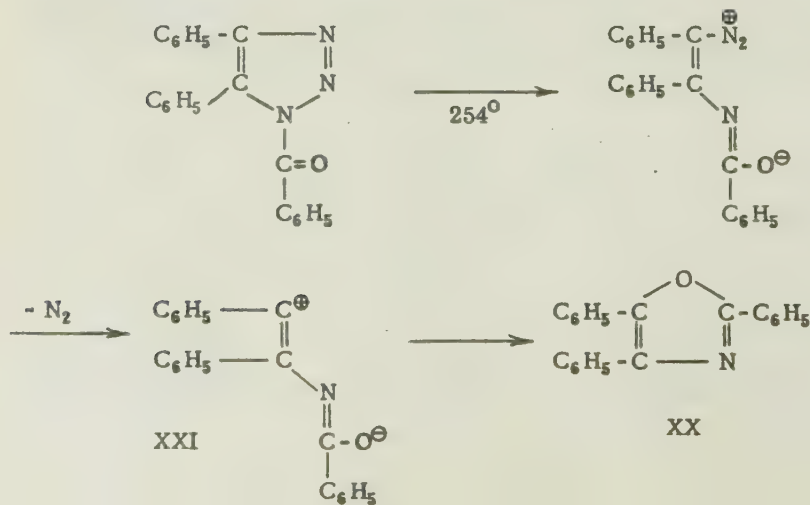
IV. Thermolyse von 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol

Durch Erhitzen von Tolan und Benzylazid wurde zunächst 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol dargestellt ¹⁵,



Daraufhin wurde die Benzylgruppe mit Natrium in flüssigem Ammoniak abhydriert und das gebildete 4,5-Diphenyl-1,2,3-triazol mit Benzoylchlorid/Pyridin in 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1,2,3-triazol übergeführt. Die Konstitution ergab sich aus einem Spektralvergleich mit der Benzyl-Verbindung und aus der Tatsache, dass bei der Acylierung von vic-Triazolen noch nie eine andere als die 1-Acy-Verbindung gefasst werden konnte ¹⁶.

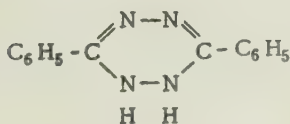
Diese Substanz erwies sich als thermisch ausserordentlich stabil. Erst in siedendem Diphenyl (d.h. bei 254°) entwickelte sich in 3 Stunden die berechnete Menge Stickstoff. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches konnte das erwartete 2,4,5-Triphenyl-1,3-oxazol (XX) in 29proz. Ausbeute gefasst werden.



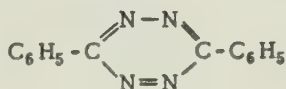
Es wurde durch Elementaranalyse und Vergleich mit einem authent. Präparat identifiziert. Die Stickstoffabspaltung aus Acyl-vic-triazolen benötigt also erheblich höhere Aktivierungsenergien als die aus Acyl-tetrazolen. Es ist ja auch zu erwarten, dass die Zwischenstufe XXI viel energiereicher ist als die entsprechende Zwischenstufe beim Acyl-tetrazol-Zerfall.

V. Versuche zur Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol

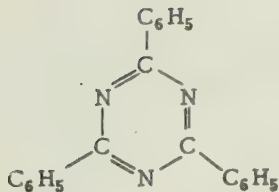
5-Phenyl-tetrazol zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Stickstoffabgabe. J. SAUER im hiesigen Laboratorium⁹ stellte die ersten Versuche zur Aufklärung der Stöchiometrie dieses Zerfalls an, indem er 5-Phenyl-tetrazol in siedendem Mesitylen zerfallen liess, wobei das Tetrazol jeweils nur teilweise in Lösung ging. Er isolierte in 60% nur selten übersteigenden Gesamtausbeuten 4 Produkte; 3,6-Diphenyl-dihydro-1.2.4.5-tetrazin (XXII), 3,6-Diphenyl-1.2.4.5-tetrazin (XXIII), 2,4,6-Triphenyl-triazin (XXIV) und 3,5-Diphenyl-1.2.4-triazol (XXV).



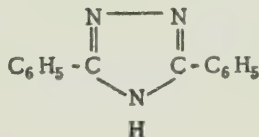
XXII



XXIII



XXIV



XXV

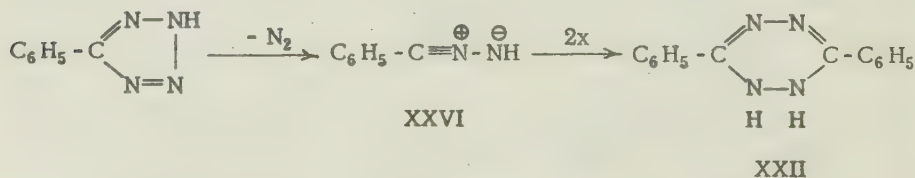
Versuche mit unterschiedlichen Reaktionszeiten gaben bei J. SAUER bereits einen Anhaltspunkt, welche Verbindungen als Primär- bzw. Sekundärprodukte zu betrachten sind (Tab. 2).

Tabelle 2

Zerfall von 5-Phenyl-tetrazol in siedendem Mesitylen

Reaktions- zeit in Stunden	Entwickeltes Gasvolumen %	Phenyltetrazol zurück %	XXII %	XXIII %	XXIV %	XXV %
74	94	1.5	21	sehr wenig	mind. 8%	27
78	117	1.7	28	3	12	26
120	nicht gemessen	2.6	13	4	17	31
148	111	1.2	9	5	18	33
264	113	1.9	-	4-5	19	35
240	nicht gemessen	2.0	-	nicht bestimmt	19	34

Zur Erklärung dieser Ergebnisse wurde die Hypothese aufgestellt, dass 5-Phenyl-tetrazol zunächst Stickstoff abspaltet und in das Phenyl-nitrilimin XXVI übergeht. Dieses dimerisiert sich dann zu Diphenyl-dihydro-tetrazin (XXII) als dem Primärprodukt:



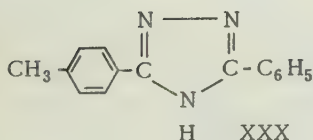
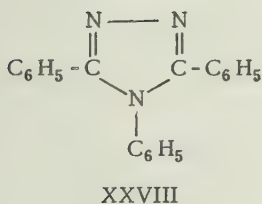
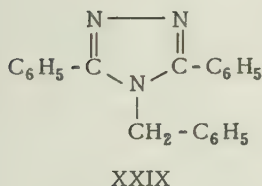
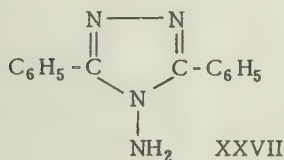
Bei längeren Reaktionszeiten nimmt die Ausbeute an diesem Primärprodukt ab. Die Bildung von Triphenyl-triazin (XXIV) kann man durch die Annahme erklären, dass das Tetrazol auch in Benzonitril und HN_3 zerfallen kann, wobei das Triphenyl-triazin durch Trimerisierung des Benzonitrils entstehen kann.

In eigenen Experimenten konnte dieser zweite Reaktionsweg durch die Isolierung des Aminsalzes der Stickstoffwasserstoffsäure beim Zerfall des 5-Phenyl-tetrazols in Methylanilin wahrscheinlich gemacht werden. Bei einer Thermolyse in 1.3-Dimethoxybenzol wurde die entwickelte HN_3 durch einen Stickstoffstrom

aus dem Reaktionsgefäß herausgespült und durch Titration bestimmt. Die Bildung von 15% HN_3 muss als Mindestwert aufgefasst werden, da bei der Temperatur von 200° ein Teil der HN_3 sicher noch in der Reaktionsmischung zerfällt.

Weiterhin wurde versucht, durch die Verwendung reaktionsfähiger Lösungsmittel etwaige Zwischenstufen des 5-Phenyl-tetrazol-Zerfalls abzufangen. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengefasst.

Bei allen diesen Versuchen war jeweils das 5-Phenyl-tetrazol vollständig in dem Reaktionspartner gelöst. In primären Aminen führt der Zerfall zu 3,5-Di-



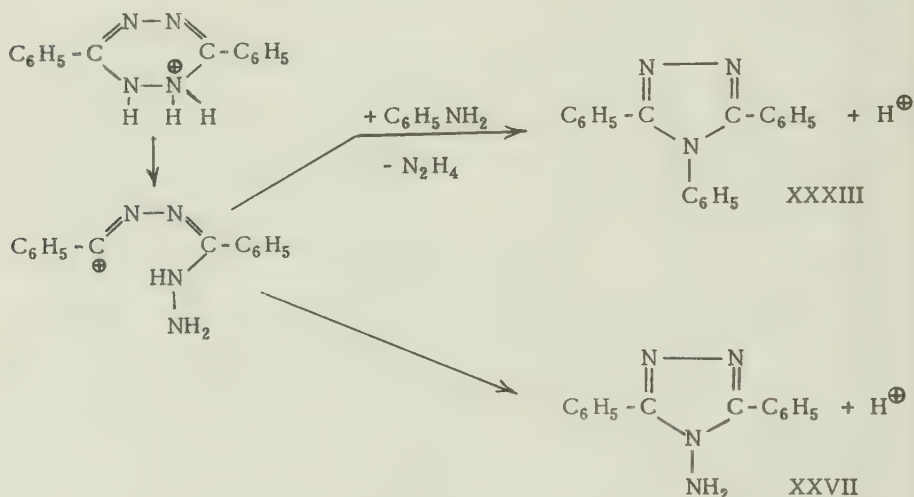
phenyl-1.2.4-triazol (XXV), 3,5-Diphenyl-4-amino-1.2.4-triazol (XXVII) und zu Triazol-Derivaten, an deren Bildung das Bruchstück des Tetrazols und das Amin im Verhältnis 2 : 1 beteiligt sind. So entsteht in Benzylamin 3,5-Diphenyl-4-benzyl-1.2.4-triazol (XXIX) und in Anilin 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (XXVIII). Vermutlich bildet sich aus dem hypothetischen Nitrilimin XXVI in Anilin zunächst die Zwischenstufe XXXI (Schema S. 13), die dann mit einer zweiten Molekel zu XXXII zusammentreten kann, da die Hydrazingruppe basischer ist als Anilin. Dass höher substituierte Hydrazidine gegenüber Aminen stabil sein können, zeigen die Reaktionen des Diphenyl-nitrilimins mit Anilin und Benzylamin (s.S. 18), wo sich derartige Hydrazidine in Gegenwart der siedenden Amine unverändert erhielten. Die Zwischenstufe XXXII kann dann entweder Hydrazin oder Anilin abspalten und in die Produkte übergehen.

Bei Verwendung von sekundären Aminen und Phenol als Lösungsmitteln kommt es zu keiner an den Produkten sichtbaren Mitwirkung des Lösungsmittels. Hier lassen sich analoge Überlegungen über die Zwischenstufen XXXIII und XXXIV (Schema S. 13) anstellen, wobei möglicherweise die dem Solvens entstammenden Funktionen einem nachträglichen Austausch unterliegen. Eine Mitwirkung des Lösungsmittels erscheint somit auch dann möglich, wenn dies die Produkte nicht ohne weiteres verraten.

Tabelle 3 Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol

Lösungs- mittel	Reaktions- zeit Stdn.	Reaktions- temperatur °C	Ausgangs- material zurück %	3.5-Diphenyl- 1.2.4-triazol (XXV) %	3.5-Diphenyl-4- amino-1.2.4-triazol (XXVII) %	Andere Produkte (%)
Anilin	28	184	-	17	7	XXVIII (44)
Anilin	18 1/2	184	-	nicht bestimmt	nicht bestimmt	XXVIII (62)
Anilin	14	184	20	"	"	XVIII (52)
p-Chloranilin	1	231	-	"	"	III (41) (siehe Tabelle 1)
N-Methylanilin	6	194	-	24	42	XXII (4)
Phenol	22	182	-	47	11	XXII + XXIII (7)
Phenol	22	182	-	56	5	XXII + XXIII (9)
1.3-Dimethoxy- benzol	6	200	25	32	10	XXII + XXIII (24) HN ₃ (15)
Benzylamin	23	185	-	14	6	XXIX (15)
C ₆ H ₅ -CN + HCl	4	140-150	-	47	-	"
CH ₃ -C ₆ H ₅ -CN + HCl	2	140-150	14	37	-	XXX (24)
CH ₃ -C ₆ H ₅ -CN	3	217	-	7	13	XXII + XXIII (3) XXX (29)

Freilich kann auch das oben als Primärprodukt angenommene Diphenyl-dihydro-tetrazin XXII durch siedendes Anilin in Diphenylamino-triazol XXVII und in Triphenyl-triazol XXVIII übergeführt werden. Dies wurde durch zwei Versuche gezeigt, von denen einer in Anwesenheit einer kleinen Menge Anilinhydrochlorid 29% XXVII und 69% XXVIII ergab, und der andere ohne Säurekatalyse durchgeführt wurde und 16% XXVII und 22% XXVIII ergab. Der erste Versuch ging verständlicherweise sehr viel rascher als der zweite.

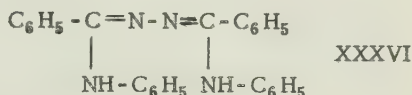
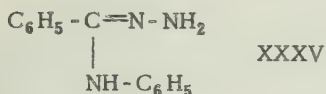


Die Triebkraft der Reaktion ist sicher die gegenüber dem Dihydro-tetrazin-System grössere Stabilität des Triazol-Fünfrings. Ausserdem wurden bei dem Versuch ohne Säurekatalyse noch 13% N,N'-Diphenyl-benzamidin isoliert, ein Produkt, das bei den Thermolysen des 5-Phenyl-tetrazols nie gefunden wurde. Der Grund dafür ist wohl, dass bei der Thermolyse des Tetrazols nie eine so grosse Stationärkonzentration von Diphenyl-dihydro-tetrazin (XXII) vorliegt. Ferner wurden bei diesem Versuch noch 3% 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (XXV) gefunden, das durch Reduktion des Dihydro-tetrazins entstanden sein kann, da dieses leicht reduzierbar ist (s. exp. Teil bei der Darstellung von 3-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol XXX).

Dass aber auch 3.5-Diphenyl-4-amino-1.2.4-triazol (XXVII) von siedendem Anilin reduziert werden kann, zeigte ein Versuch, bei dem XXVII 23 Stunden in Anilin gekocht wurde. Ausser 80% Ausgangsmaterial konnten 11% 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol isoliert werden.

Beim Versuch, Anilino-benzhydrazidin (XXXV) als eventueller Zwischenstufe des Zerfalls des 5-Phenyl-tetrazols in Anilin aus Phenyl-benzimidchlorid

und Hydrazin in Pyridin darzustellen, konnte nur das gelbe Dianilino-benzazin XXXVI isoliert werden.



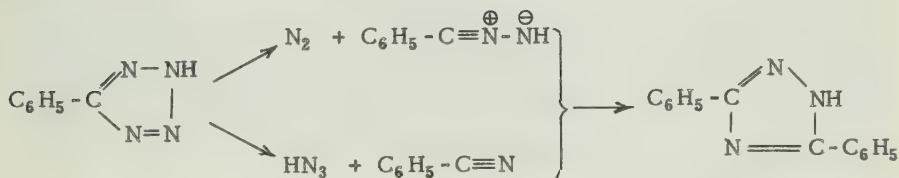
Das letztere lagerte sich am Schmelzpunkt unter Anilinabspaltung in 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol um. Die Reaktion wurde schon früher einmal ausgeführt ¹², die Autoren stellten aber dabei nur die Bildung des Triphenyl-triazols fest und konnten keine Zwischenstufe fassen.

Weiter unten wird gezeigt, dass sich C.N-Diphenyl-nitrilimin an die Nitrilgruppe anlagert, wenn man 2,5-Diphenyl-tetrazol in aromatischen Nitrilen thermisch zersetzt. Dass aber beim Zerfall des 5-Phenyl-tetrazols in Benzonitril in Gegenwart von Chlorwasserstoff bei 140° 47% Diphenyl-triazol (XXV) entstehen, kann nicht als Beweis für die analoge Addition des Phenyl-nitrilimins gemäss



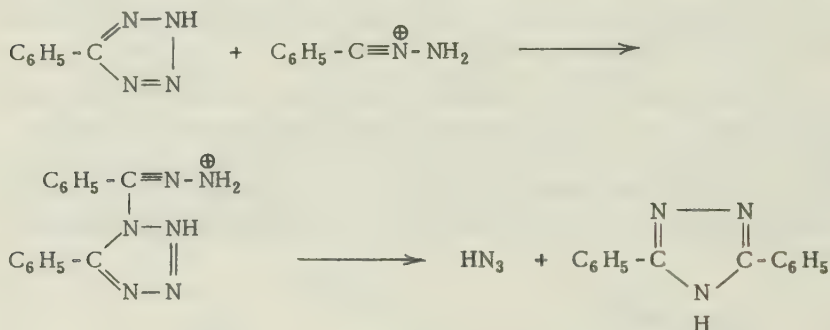
gewertet werden.

Das gleiche Produkt tritt nämlich auch beim Zerfall des 5-Phenyl-tetrazols in anderen Lösungsmitteln auf, in Phenol sogar in noch grösserem Ausmass als in Benzonitril. Die naheliegende Erklärung, eine sekundäre Wechselwirkung primärer Zerfallsprodukte gemäss



verantwortlich zu machen, erwies sich als unzutreffend. Schon J. McFARLAND ²² fand in unserem Laboratorium, dass sich die Bildung des Diphenyl-triazols XXV auch beim Zerfall in p-Tolunitril nicht unterdrücken lässt. Mittels IR-Analyse des Triazolgemisches fand ich beim Zerfall in siedendem p-Tolunitril noch 7% Diphenyl-triazol neben 29% 3-Phenyl-5-p-tolyl-1,2,4-triazol (XXX); die mit

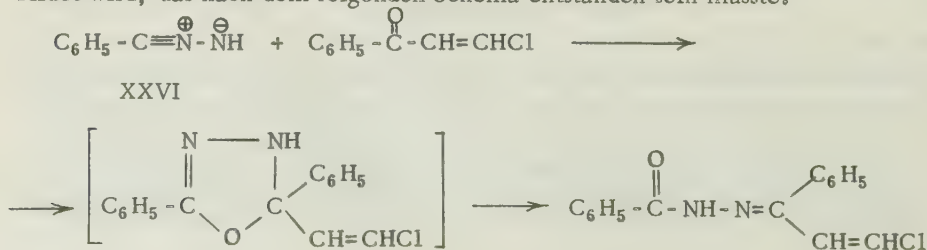
HCl bei 140-150° katalysierte Reaktion lieferte gar 37% Diphenyl- neben 24% des Phenyl-p-tolyl-triazols. Die beiden Nitrile sind also in der Konkurrenz um das Phenyl-nitrilimin keineswegs gleichberechtigt. Da auch bereits 5-Phenyl-tetrazol eine Säure ist, erscheint die Hypothese möglich, dass eine säurekatalysierte Reaktion für die Bevorzugung der Komponente des Eigenzerfalls, des Benzonitrils, verantwortlich ist. Folgendes Schema wird zur Diskussion gestellt; die Acylierung des 5-Phenyl-tetrazols mit dem protonisierten Phenyl-nitrilimin bietet den entscheidenden Schritt:



Dass dieses Schema eine 1-Acylierung und eine dadurch ausgelöste Abspaltung von NH_3 annimmt, kennzeichnet seinen spekulativen Charakter.

Die Triazolbildung zeigt eine unterschiedliche Einbeziehung von "Eigen-" und "Fremdnitril". Dass nicht etwa Reaktivitätsunterschiede von Benzo- und p-Tolunitril massgebend sind, zeigte sich in einem Versuch, bei dem der Zerfall des 5-(p-Tolyl)-tetrazols in Benzonitril teilweise auch zu 3,5-Di-p-tolyl-1,2,4-triazol führte.

Bei Thermolysen des 5-Phenyl-tetrazols in p-Chlor-benzaldehyd und in Phenyl-propioisäureester konnte ausser Produkten, die ohne Lösungsmittelbeteiligung zustande kamen, nichts isoliert werden. H.J. STURM¹⁷ fand allerdings in unserem Laboratorium, dass bei der Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol in Chlor-vinyl-phenyl-keton Chlorvinyl-phenyl-keton (β -benzoyl)-hydrazon gebildet wird, das nach dem folgenden Schema entstanden sein musste:



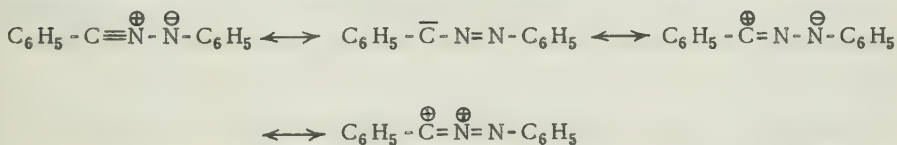
Offenbar addiert sich hier das Nitrilimin XXVI an die C-O-Doppelbindung des Ketons.

Um die Möglichkeit, dass das 5-Phenyl-tetrazol als verbrücktes Dimeres vorliegt, zu prüfen, wurde schliesslich noch das Molekulargewicht des 5-Phenyl-tetrazols in Campher nach Rast gemessen. Es ergab sich, dass bei der Messtemperatur von ca. 145° das 5-Phenyl-tetrazol monomer vorliegen muss.

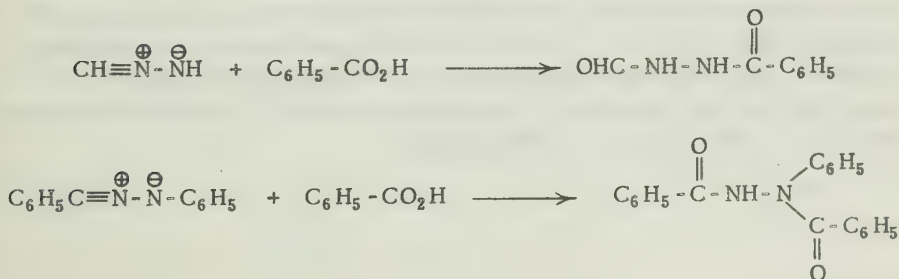
VI. Die Thermolyse von 2.5-disubstituierten Tetrazolen

1. Die Thermolyse von 2.5-Diphenyl-tetrazol

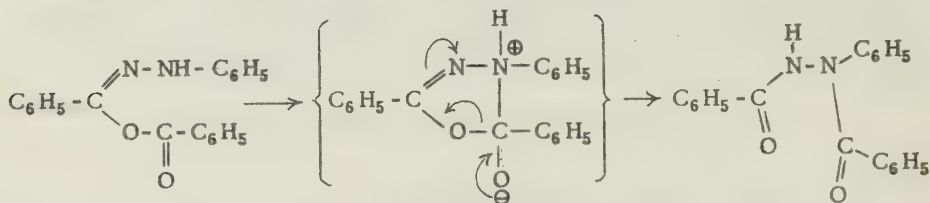
Beim Erhitzen über 150° zerfällt 2.5-Diphenyl-tetrazol langsam unter Abgabe von Stickstoff. Unabhängig vom Lösungsmittel ist der Zerfall bei 150-170° innerhalb von 2-5 Stunden vollständig. Beim Erhitzen in Substanz oder beim Erhitzen in Kohlenwasserstoffen, Äthern, Alkoholen oder Ketonen traten ausser Stickstoff keine definierten Produkte auf. Es bildeten sich dunkelgefärbte Teere, die zum Teil im Hochvakuum flüchtig waren, aber nicht durch Kristallisation charakterisiert werden konnten. Dagegen reagiert zerfallendes 2.5-Diphenyl-tetrazol mit einer Vielzahl von anderen Stoffen in einer Weise, die durch das Auftreten einer Nitrilimin-Zwischenstufe gedeutet werden kann:



Diese Reaktionen stellen 1.3-Additionen an das dipolare System dar. Der Grundkörper der Nitrilimine, das Isodiazomethan, ist schon bekannt¹⁸. Es kann durch Behandlung von Diazomethan mit Methyl-lithium und nachfolgende vorsichtige Hydrolyse hergestellt werden. Höhere Nitrilimine konnten auf diesem Wege nicht bereitet werden. Über Additionsreaktionen des Isodiazomethans ist noch wenig bekannt. Allerdings reagiert es mit Benzoesäure in analoger Weise, wie das beim Zerfall von 2.5-Diphenyl-tetrazol entstehende Nitrilimin:



Die Zwischenstufe des O-Benzoyl-benz-phenyl-hydrazids erleidet dabei eine Umlagerung durch Acylwanderung vom Sauerstoff an den Stickstoff, der Isomerisierung von Imidoestern in Diacylimine nicht unähnlich:



Die Reaktionen des zerfallenden 2,5-Diphenyl-tetrazols kann man in zwei Gruppen einteilen, nämlich in

- Additionen des Nitrilimins an Verbindungen HX mit acidem Wasserstoff.
- Additionen des Nitrilimins an ungesättigte Systeme unter Bildung von Fünfringen.

Die Umsetzungen wurden meist unter Verwendung des Reaktionspartners als Lösungsmittel, mindestens aber in Gegenwart eines grossen Überschusses des Reaktionspartners durchgeführt. Lagen die Ausbeuten unter ca. 70% so waren die Reaktionslösungen dunkel gefärbt, sonst ergaben sich meist hellgefärbte, gelbe oder braune Lösungen.

- Additionen des Nitrilimins an Verbindungen HX mit acidem Wasserstoff
(Siehe Tabelle 4)

Für die Reaktionen kann man das nachstehende allgemeine Schema aufstellen:



Die Umsetzung bleibt bei der Verwendung von Thiophenolen und Aminen auf der angegebenen Stufe stehen. Das Produkt mit Benzoesäure dagegen lagert sich unter Acylwanderung (s.o.) um, auch die Addukte von Phenolen an Diphenyl-nitrilimin stabilisieren sich durch Umlagerung. Die Phenylwanderung, die über einen fünfgliedrigen Ring erfolgt, bietet ein Gegenstück zur Chapman-Umlagerung der Imino-aryläther in N-Aryl-carbonamide.

Tabelle 4

Zerfall von 2,5-Diphenyl-tetrazol in Verbindungen XH mit acidem Wasserstoff

Reaktions-partner	Produkt	Ausbeute (%)	Strukturbeweis (neben Elementar-analyse)	Schmp.
Phenol	$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ XXXVII	79	unabhängige Synthese	192-194°
-Naphthol	$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_{10}\text{H}_7 \end{array}$ XXXVIII	31	—	221-222°
Benzoessäure	$\text{C}_6\text{H}_5 - \overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{NH} - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ XXXIX	83	unabhängige Synthese	176-178°
Thiophenol	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{S} - \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XL	88	Abbau	75-77°
p-Thiokresol	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{S} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XLI	94	—	82.5-84°
Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XLII	75	unabhängige Synthese	173-175°
p-Chloranilin	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{NH} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XLIII	33	—	155-157°
Diphenylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{N} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XLIV	24	—	153-154°
Benzylamin	$\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ XLV	49	—	83-85°

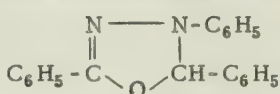
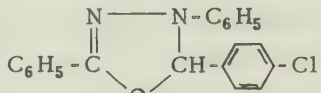
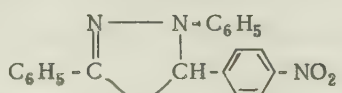
b) Additionen des Diphenyl-nitrilimins an ungesättigte Systeme unter Bildung von Fünfringen

Das beim Zerfall des 2.5-Diphenyl-tetrazols gebildete Nitrilimin lagert sich an fast alle ungesättigte Systeme an.

a') Aromatische Aldehyde

Beim Zerfall des 2.5-Diphenyl-tetrazols in aromatischen Aldehyden bilden sich Δ^2 -1.3.4-Oxdiazoline.

Tabelle 5

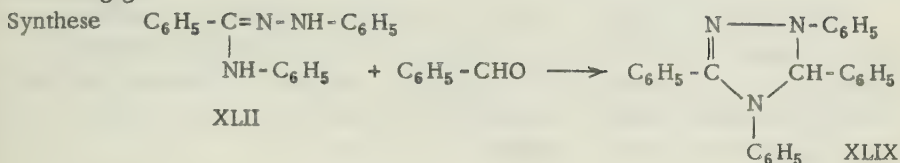
Reaktionspartner	Produkt	Ausbeute (%)	Schmp.
Benzaldehyd	 XLVI	75	115-116°
p-Chlorbenzaldehyd	 XLVII	50	118-119°
p-Nitrobenzaldehyd in Anisol	 XLVIII	61	150-152°

Die Produkte sind sehr hydrolyseempfindlich. Schon nach kurzem Stehen an der Luft tritt bei 2.4.5-Triphenyl- Δ^2 -1.3.4-oxdiazolin (XLVI) der Geruch nach Benzaldehyd auf. Die IR-Spektren der reinen Substanzen zeigten keine Carbonylbanden. Zur Strukturbestimmung wurde XLVI in wässrigem Methanol zu Benzaldehyd und β -Benzoyl-phenylhydrazin verseift.

b') Benzalanilin

Benzalanilin lagerte sich unter Bildung von 1.3.4.5-Tetraphenyl- Δ^2 -1.2.4-triazolin (XLIX) an das Diphenyl-nitrilimin an.

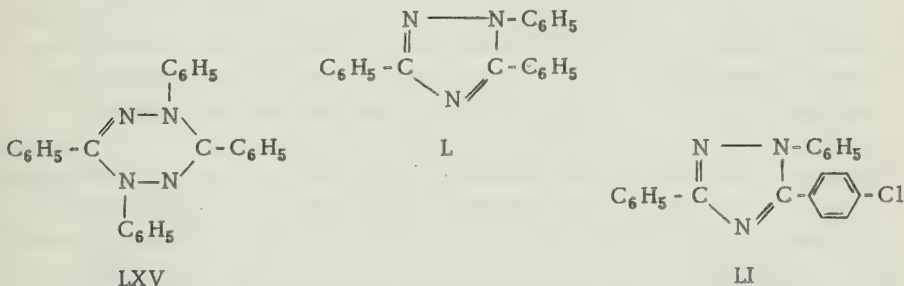
Unabhängige



XLIX, das bei 112-114° schmolz und in 48% d.Th. erhalten wurde, konnte aus β -Diphenyl-benzhydrazidin in siedendem Benzaldehyd unabhängig hergestellt werden ³⁶.

c') Aromatische Nitrile

Aromatische Nitrile lagern sich nicht leicht an das Diphenyl-nitrilimin an. Erst beim Arbeiten bei besonders niedriger Temperatur (150°) konnten annehmbare Ausbeuten erzielt werden. So bildete sich in Benzonitril zu 64% das schon bekannte 1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (L), das bei 104.5-106° schmolz und das aus Phenylhydrazin, Benzonitril und Natrium unabhängig hergestellt werden konnte. In p-Chlorbenzonitril als Lösungsmittel führte die Reaktion in 52% Ausbeute zu 1.3-Diphenyl-5-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (LI), das einen Schmp. von 135-136° hat.



An aliphatische Nitrile vermag sich das Diphenyl-nitrilimin offenbar nicht anzulagern, da bei einem Versuch in Benzylcyanid nur das Dimerisierungsprodukt des Nitrilimins, nämlich 1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-dihydro-tetrazin (LXV), in 13% Ausbeute gefasst werden konnte.

d') Aktivierte Olefine und α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen (s. Tabelle 6)

Olefine lagern sich leicht an das Diphenyl-nitrilimin an. Sogar Cyclopenten konnte von G. WALLBILLICH in unserem Laboratorium ¹⁹ angelagert werden,

wobei er das Diphenyl-nitrilimin aus Benz-phenyl-hydrazidchlorid in Freiheit setzte (Methode siehe unten unter VII).

Analog dem Phenylazid²⁰ lagert sich das Diphenyl-nitrilimin leicht an Dicyclopentadien an. Das Produkt, 1.3-Diphenyl-4.7-endomethylen-5.6-cyclopenteno-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazol (LII), tritt frei von Isomeren auf und wurde von G. WALLBILLICH¹⁹ zum entsprechenden Pyrazol-Derivat dehydriert und zu 1.3-Diphenyl-pyrazol abgebaut.

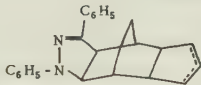
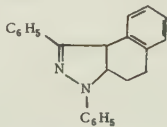
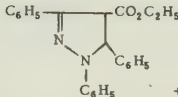
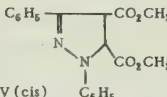
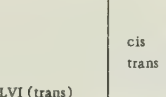
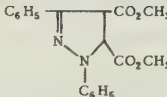
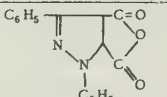
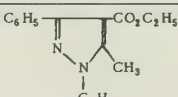
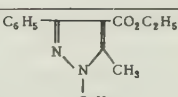
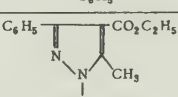
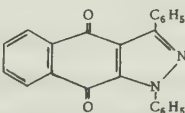
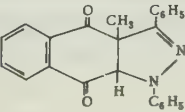
Die Struktur des Produktes, das in 1.2-Dialin entsteht, wurde nicht weiter untersucht, sondern es wurde aus Analogiegründen angenommen, dass es sich um 1.3-Diphenyl-3a,4.5.9b-tetrahydro-naphtho-(1.2)-pyrazol (LIII) handelt. Die Verbindung war nicht isomerenrein.

Zimtsäureäthylester reagiert auch leicht. Wahrscheinlich verläuft die Reaktion sterisch nicht eindeutig, da das Produkt nicht scharf schmilzt. Die Analyse stimmte aber auf 1.3.5-Triphenyl-4-carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin (LIV). Beim Dehydrieren mit Chloranil ging die Verbindung in 1.3.5-Triphenyl-4-carbäthoxy-pyrazol (LXI) über, das auch bei der Reaktion in Phenyl-propionlsäureester entsteht (s. unten). Dieses wurde verseift, decarboxyliert und das entstehende 1.3.5-Triphenyl-pyrazol durch Vergleich mit authent. Material identifiziert.

In Maleinsäure-dimethylester entsteht hauptsächlich das gleiche Produkt wie in Fumarsäure-dimethylester, nämlich 1.3-Diphenyl-4.5-trans-dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin (LVI). Dieses wurde mit Chloranil zum entsprechenden Pyrazol-Derivat dehydriert, welches mit dem Produkt aus Acetylen-dicarbonester (LXII) (s. unten) identisch war. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch den Abbau zu der schon bekannten⁴³ 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) gesichert. Ausserdem entstand in Maleinsäure-dimethylester noch eine kleine Menge 1.3-Diphenyl-4.5-cis-dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin (LV), das auch durch milde Verseifung in wässrigem Aceton und anschliessende Behandlung mit Diazomethan aus dem Produkt (LVII) mit Maleinsäure-anhydrid gewonnen werden konnte. Dass diese cis-Verbindung nur in so kleiner Ausbeute entsteht, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich, wie gezeigt werden konnte, Maleinsäure-dimethylester bei der Reaktionstemperatur weitgehend in das Fumarsäure-Derivat umwandelt.

Der Versuch in Maleinsäure-Anhydrid war insofern merkwürdig, als bei Verwendung des Anhydrids als Lösungsmittel viel mehr als die erwartete Gasmenge entwickelt wurde und als Reaktionsprodukt nur 1.3-Diphenyl-pyrazol in 32% Ausbeute auftrat. Formal würde die Abgabe von CO und CO₂ zur Aromatisierung des Primäraddukts führen. Erst als die Reaktion durch Zugabe des bei 155° siedenden Anisols gemässigt wurde, konnte das sehr hydrolyseempfindliche 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-4.5-dicarbonsäure-anhydrid (LVII) gefasst werden.

Tabelle 6 Zerfall von 2,5-Diphenyl-tetrazol in Olefinen

Reaktionspartner	Produkt	Ausbeute (%)	Schmp.
Dicyclopentadien	 LII	68	172-174°
1,2-Dialin	 LIII + Isomeres	84	143-149°
Zimtsäureäthylester	 LIV + Isomeres	84	113-116°
Maleinsäure-dimethylester	 LV (cis)  LVI (trans)	cis 4 trans 56	141-143° 148-150°
Fumarsäure-dimethylester	 LVI (trans)	88	148-150°
Maleinsäureanhydrid in Anisol	 LVII	37	190-192° (Zers.)
Acetessigester	 LVIII	67	102-104°
O-Äthyl-acetessigester	 LVIII	19	102-104°
O-Acetyl-acetessigester	 LVIII	62	102-104°
1,4-Naphthochinon	 LIX	85	257-259°
2-Methyl-1,4-naphthochinon	 LX oder Isomeres	33	245-247°

Beim Verseifen in siedender Bicarbonatlösung bereits lagert sich dieses Anhydrid in die trans-Dicarbonsäure um, wie durch nachfolgende Veresterung mit Diazomethan und Vergleich mit LVI festgestellt wurde. Am Schmp. zersetzt sich das Anhydrid LVII unter Gasentwicklung und geht dabei offenbar wieder in 1.3-Diphenyl-pyrazol über. Eine solche Umwandlung eines Anhydrids in ein Olefin konnte bisher nur bei oxydativer Behandlung mit PbO_2 oder Bleitetraacetat beobachtet werden ²¹.

Acetessigester, sein Enolacetat und -äthyläther lagern auch das Diphenyl-nitrilimin an. Durch Abspaltung von Wasser, Essigsäure und Alkohol bildet sich jeweils 1.3-Diphenyl-5-methyl-4-carbäthoxy-pyrazol (LVIII), das aus Benzalacetessigester und Phenylhydrazin unabhängig hergestellt wurde ⁴³. Wie aus den Ausbeutenangaben hervorgeht, scheint der Alkohol am schwersten eliminiert zu werden.

1.4-Naphthochinon und 2-Methyl-1.4-naphthochinon endlich lagern das Diphenyl-nitrilimin unter Bildung von LIX und LX an, wobei der Additionssinn bei LX nicht genau festgelegt werden konnte. Zwar spricht das Fehlen einer OH-Bande im IR-Spektrum für die nicht enolisierte Formel LX, aber auch bei dieser bestünde ja die Möglichkeit der Konjugation einer etwaigen Enol-Doppelbindung; und zwar mit dem freien Elektronenpaar des Pyrazolin-Stickstoffs. Für die Formulierung von LIX als Chinon-Derivat spricht einmal die Elementaranalyse und dann die Lage der Carbonylschwingung (5.96μ) im IR-Spektrum. Da die Redoxpotentiale substituierter Naphthochinone niedriger liegen als die des Grundkörpers selbst, wird die als Reaktionsprodukt auftretende, LIX entsprechende hydrochinoide Verbindung vom überschüssigen 1.4-Naphthochinon aufoxydiert.

e') Alkine (Tabelle 7)

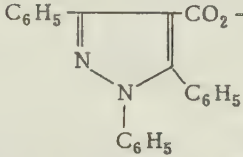
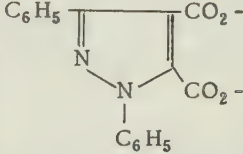
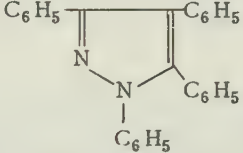
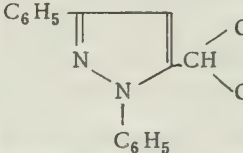
Nicht minder gut als an Olefine lagert sich das Diphenyl-nitrilimin an Alkine an.

In Phenylpropiolsäureäthylester bildet sich das schon genannte 1.3.5-Triphenyl-4-carbäthoxy-pyrazol (LXI), dessen Struktursicherung oben bei der Besprechung der Reaktion in Zimtsäureester beschrieben ist.

In Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester entsteht 1.3-Diphenyl-4.5-dicarbo-methoxy-pyrazol (LXII), dessen Konstitution auf dem oben (vgl. Reaktion in Fumarsäure-dimethylester) geschilderten Wege gesichert wurde.

Diphenyl-acetylen lagert das Diphenyl-nitrilimin unter Bildung von 1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol an. Die Anlagerung geht offenbar nicht sehr gut, da bei möglichst tiefer Temperatur (155°) gearbeitet werden musste, um die immer noch nicht gute Ausbeute von 34% zu erreichen. Die Formel LXIII wurde aus Analogiegründen angenommen.

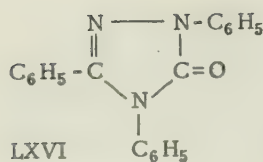
Tabelle 7 Zerfall von 2.5-Diphenyl-tetrazol in Alkinen

Reaktionspartner	Produkt	Ausbeute (%)	Schmp.
Phenyl-propionsäure- äthylester	 LXI	84	143-145°
Acetylen-dicarbonsäure- dimethylester	 LXII	56	152-154°
Diphenylacetylen	 LXIII	34	213-215°
Propinal-di-n-propyl- acetal	 LXIV	89	flüssig

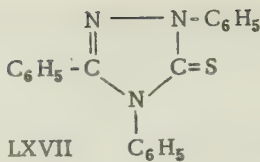
In Propinal-di-n-propyl-acetal bildet sich das Di-n-propyl-acetal des 1.3-Diphenyl-pyrazol-aldehyds-(5). Dieses wurde hydrolytisch in dem entsprechenden Aldehyd übergeführt, welcher durch Oxydation mit nassem Ag_2O in die 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) umgewandelt wurde. Diese Säure konnte aus dem schon bekannten 1.3-Diphenyl-5-methyl-pyrazol ⁴³ durch Oxydation mit Perman-ganat dargestellt werden. Beide Substanzen waren identisch.

f') Isocyanate und Phenylsenföl

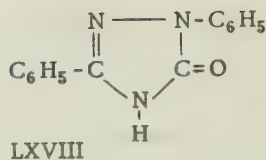
Phenylisocyanat und Phenylsenföl lagern sich an das Diphenyl-nitrilimin in 73% bzw. 29% Ausbeute unter Bildung von 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (LXVI) (Schmp. 219-221°) und 1.3.4-Triphenyl-1.2.4-thiotriazolon-(5) (LXVII) (Schmp. 183-185°) an.



Schmp. der Lit.
217-218°⁴⁴



189-190°¹¹



229-230°⁴⁵

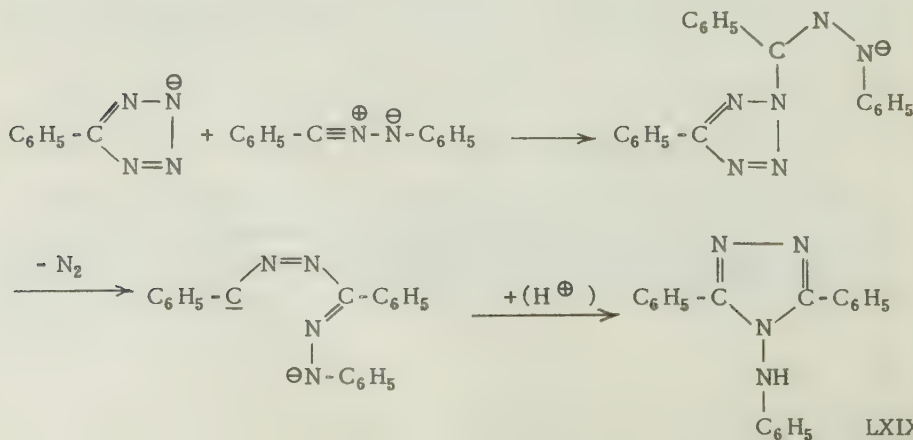
Die Zersetzung des 2.5-Diphenyl-tetrazols in Äthylurethan führt in 19% Ausbeute zu 1.3-Diphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (LXVIII) (Schmp. 230-231°). Seine Bildung ist sicher auf die Reaktion des Diphenyl-nitrilims mit der bei der Reaktionstemperatur mit dem Äthylurethan im Gleichgewicht befindlichen Isocyansäure zurückzuführen.

Alle drei Verbindungen zeigen Schmelzpunkte, die mit denen der Literatur gut übereinstimmen. Die IR-Spektren stehen auch mit den angenommenen Strukturformeln im Einklang.

c) Weitere Zerfallsreaktionen des 2.5-Diphenyl-tetrazols

Beim Zerfall des 2.5-Diphenyl-tetrazols in Dicyclohexyl-carbodiimid konnte kein Produkt einer Reaktion mit dem Lösungsmittel gefasst werden. Lediglich das schon erwähnte Dimerisierungsprodukt des Diphenyl-nitrilims, das 1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-dihydro-tetrazin (LXV), das sonst nur noch bei der Reaktion in Benzylcyanid aufgefunden wurde, konnte in 15% Ausbeute isoliert werden.

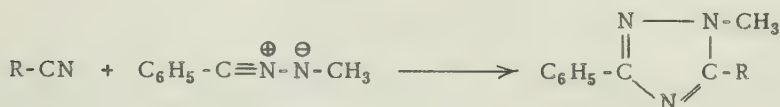
Wurde 2.5-Diphenyl-tetrazol in Gegenwart von 5-Phenyl-tetrazol in N,N-Dimethyl-anilin als Lösungsmittel zersetzt, so bildete sich neben öligen Produkten 3.5-Diphenyl-4-anilino-1.2.4-triazol (LXIX) in 5% Ausbeute. Das Diphenyl-nitrilimin kann also offenbar in geringem Ausmass gegenüber dem 5-Phenyl-tetrazol als acylierendes Agens auftreten.



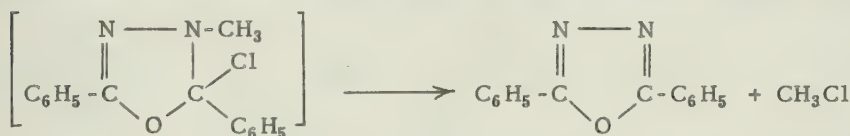
Der Zerfall des vom Diphenyl-nitrilimin attackierten 5-Phenyl-tetrazols wird erleichtert (vgl. auch unter I bis IV) und nach N_2 -Abspaltung schliesst sich der Ring wieder zu LXIX.

2. Die Thermolyse von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol

Wie schon J. McFARLAND in diesem Laboratorium ²² zeigen konnte, ist auch das bei der Zersetzung von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol entstehende Nitrilimin zur 1,3-Addition befähigt:



Ausserdem fand er bei der Zersetzung des Tetrazols in Benzoylchlorid das durch formale Abspaltung von CH_3Cl entstandene 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxdiazol:

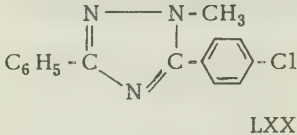
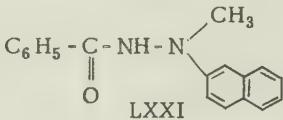
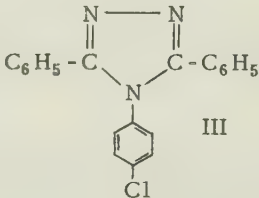
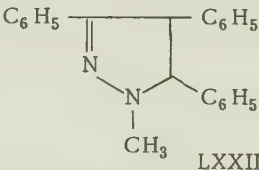
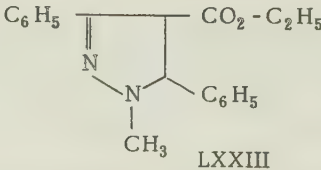


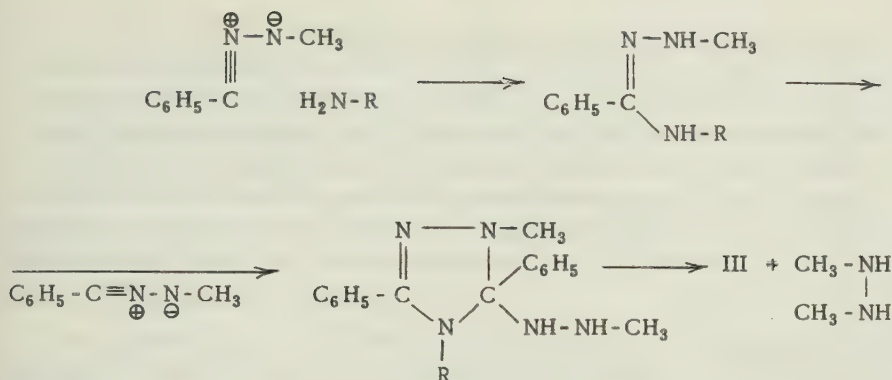
In eigenen Versuchen, die in der gleichen Weise wie beim 2,5-Diphenyl-tetrazol, nur bei um durchschnittlich 65° höherer Temperatur, durchgeführt wurden, konnte die Reaktion noch ausgebaut werden (s. Tabelle 8).

Die Analogie zu den Versuchen mit 2,5-Diphenyl-tetrazol liegt auf der Hand.

Lediglich Reaktion mit p-Chloranilin ist komplexer. Das isolierte 3,5-Diphenyl-4-(p-chlorphenyl)-1,2,4-triazol (III), das mit der in Tabelle 1 aufgeführten Substanz identisch war, müsste unter formaler Abspaltung von Dimethyl-hydrazin o. dgl. entstanden sein:

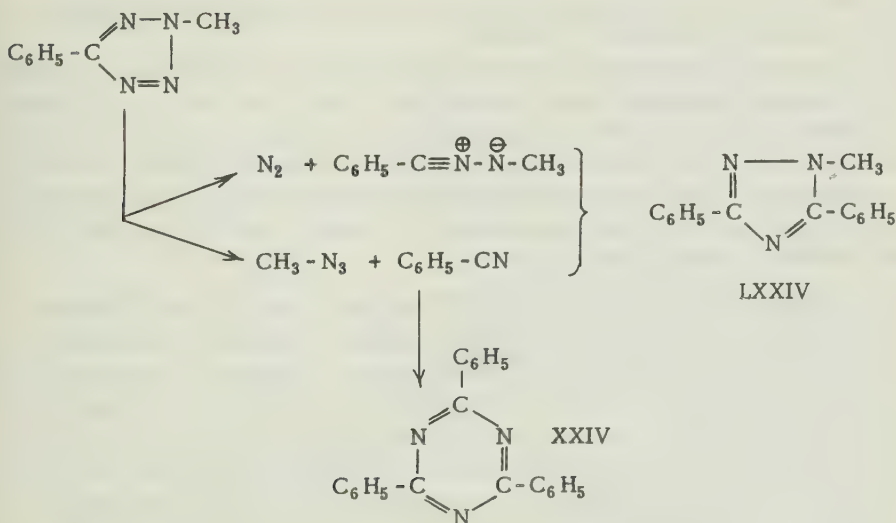
Tabelle 8 Die Thermolyse von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol

Reaktionspartner	Produkt	Ausbeute (%)	Schmp.
p-Chlorbenzonitril	 LXX	27	119-120°
β -Naphthol	 LXXI	33	172-174°
p-Chloranilin	 III	30	258-259°
trans-Stilben	 LXXII	72	98-100°
Zimtsäureäthylester	 LXXIII	64	flüssig



Aus Analogiegründen wurde angenommen, dass LXX, LXXII und LXXIII die angegebene Struktur haben. LXXI wurde unabhängig dargestellt. β -Naphthyl-methylamin wurde nitrosiert und das Nitrosamin zu dem entsprechenden Hydrazin-Derivat reduziert, welches zu LXXI benzoiliert wurde. Beide Substanzen waren identisch.

Bei der Zersetzung des 2-Methyl-5-phenyl-tetrazols ohne Lösungsmittel bei 225-230° entstanden 1-Methyl-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (LXXIV) und 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (XXIV) in Ausbeuten von 65% bzw. 8%.

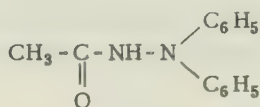


Hierbei zerfällt das Tetrazol offenbar sowohl in Nitrilimin und N_2 , als auch in Methylazid und Benzonitril.

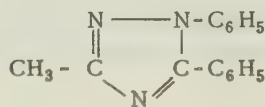
3. Die Thermolyse von 5-Methyl-2-phenyl-tetrazol

5-Methyl-2-phenyl-tetrazol zerfällt im gleichen Temperaturbereich wie 2.5-Diphenyl-tetrazol (150-170°). Offenbar ist die Stabilisierung der auf dem Stickstoffatom der Zwischenstufe auftretenden Ladung für deren Energieinhalt wichtiger als die Resonanzstabilisierung der Ladung auf dem Nitrilimin-Kohlenstoff. Nur zwei Umsetzungsversuche wurden mit dem 3-Methyl-2-phenyl-tetrazol durchgeführt. Bei Versuchen in inerten Lösungsmitteln konnte nichts isoliert werden.

In Phenol führt die Reaktion in 89% Ausbeute zu 1-Acetyl-2,2-diphenyl-hydrazin (LXXV), das unabhängig dargestellt wurde, und in Benzonitril wird zu 27% 1.5-Diphenyl-3-methyl-1.2.4-triazol (LXXVI) gebildet, dem aus Analogiegründen diese Konstitution gegeben wurde.



LXXV

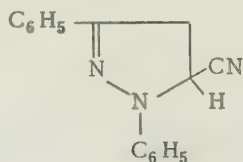


LXXVI

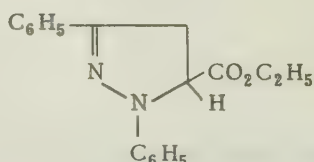
VII. Freisetzung des Diphenyl-nitrilimins aus Benz-phenyl-hydrazidchlorid

G. WALLBILICH konnte in diesem Laboratorium ¹⁹ aus Benz-phenyl-hydrazidchlorid durch Umsetzung mit tertiären Aminen ebenfalls das Diphenyl-nitrilimin freisetzen und an eine Reihe von ungesättigten Verbindungen anlagern. Bemerkenswert war dabei, dass die Reaktionsgeschwindigkeit offenbar von der Art des Reaktionspartners abhängt. Die Umsetzung in Benzol allein benötigte z.B. mehr als 60 Stunden (hierbei wurden keine definierten Produkte gefunden). In anderen Fällen verlief die Reaktion bedeutend rascher.

In eigenen Versuchen wurden zunächst Acrylnitril und Acrylsäure-äthylester in Benzol mit Triäthylamin und dem Hydrazidchlorid umgesetzt, wobei sich LXXVII und LXXVIII innerhalb von 30-45 Minuten in Ausbeuten von jeweils 85% bildeten.

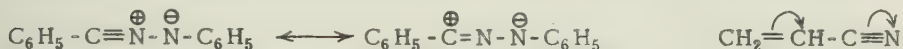


LXXVII

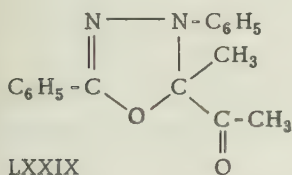


LXXVIII

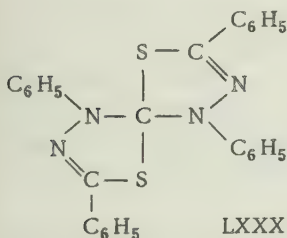
Beide Verbindungen wurden durch Dehydrieren und Verseifen zu 1.3-Diphenyl-5-carboxy-pyrazol abgebaut, das mit der unabhängig hergestellten Substanz verglichen und identisch befunden wurde. (Unabhängige Synthese siehe oben S. 25). Der Additionssinn ist unerwartet. Reaktion des Nitrilimins mit der wahrscheinlichsten Ladungsverteilung mit Acrylnitril, das wegen des elektronenanziehenden Effekts der Nitrilgruppe eine partielle negative Ladung auf dem α -Kohlenstoffatom aufweist, sollte zu 1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-carbonsäure-4-nitril führen und nicht zu LXXVII. (Vgl. auch die Reaktionen des Diphenyl-nitrilimins mit Aminen und Phenolen).



Der gefundene Additionssinn wurde jedoch auch schon von G. STAGNO D'ALCON-TRES und P. GRÜNANGER²³ bei der dipolaren 1.3-Addition von Benzonitriloxyd an Acrylnitril beobachtet, obwohl es dabei den Autoren nicht gelang, die Struktur ihres Produktes wie im vorliegenden Falle exakt zu beweisen.



Die Umsetzung mit Diacetyl führte in 81% Ausbeute zu LXXIX, das wahrscheinlich diese Struktur hat, weil milde Hydrolyse zu β -Phenyl-benzhydrazid und Diacetyl führte. Die Umsetzung war nach 5tägigem Stehen vollständig, wie durch Messung der Ausbeute an Triäthylamin-hydrochlorid festgestellt wurde. Bei der Reaktion in Schwefelkohlenstoff schliesslich wurde LXXX gebildet, was durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung nach Rast wahrscheinlich gemacht werden konnte. Die Ausbeute war höher, wenn die Reaktionsmischung erst 20 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurde und dann noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht wurde, als wenn die Umsetzung gleich in siedendem CS_2 durchgeführt wurde.



Auf Grund dieser Ergebnisse kann man folgern, dass das Hydrazidchlorid zunächst mit dem tertiären Amin einen Komplex bildet, der das eigentliche reagierende Agens ist. Eine teilweise reversible Dissoziation dieses Komplexes in freies Nitrilimin und Aminsaltz ist in den verwendeten nicht oder nur schlecht solvatisierenden Lösungsmitteln unwahrscheinlich (auch in CS_2 ist z.B. Triäthylamin-hydrochlorid fast völlig unlöslich). Dieser Komplex würde dann nicht so reaktiv sein wie freies Nitrilimin, ist aber doch zur Reaktion befähigt. Mit dieser Hypothese kann man

die Selektivität der Reaktion in CS_2 und die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Reaktionspartnern erklären. Beide Phänomene sind ja mit der Annahme einer (geschwindigkeitsbestimmenden) Bildung des freien Nitrilimins als Zwischenstufe nur schlecht vereinbar.

EXPERIMENTELLER TEIL ^{†)}

I. Acylierende Ringöffnung von 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazolen mit Imidchloriden zu 1.2.4-Triazolen

1. Darstellung der Tetrazole

Die für die Versuche benötigten Tetrazole wurden nach der von W.G.FINNEGAN et al. ²⁴ angegebenen Methode aus Nitril und Ammonazid hergestellt. Die dort angegebenen Ausbeuten und Schmelzpunkte konnten erreicht werden. Die Verwendung von Nitril und LiN_3 ergab bei der Herstellung von 5-Aryl-tetrazolen ebenfalls gute Ausbeuten, benötigte jedoch erheblich längere Reaktionszeiten. Eine Diskussion der verschiedenen Darstellungsverfahren für 5-substituierte Tetrazole findet sich bei W.G.FINNEGAN et al. ²⁴.

2. Darstellung der für die Imidchloride benötigten Säureamide

Die Säureamide wurden unter Verwendung der nachstehenden allgemeinen Vorschrift dargestellt:

Die in Benzol gelösten Säurechloride wurden in eine Lösung von einem Äquivalent des betreffendenamins und einem Äquivalent Pyridin in Benzol zugetropft. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert.

3. Darstellung der Imidchloride

Allgemeine Vorschrift:

Die Säureamide wurden mit 2 Äquivalenten Thionylchlorid unter Rückfluss gekocht, bis die HCl-Entwicklung praktisch aufgehört hatte, mindestens aber eine halbe Stunde länger als bis der letzte Rest der Substanz in Lösung gegangen war. Die kürzeste Zeit war dabei eine Stunde. Das Thionylchlorid wurde dann abdestilliert und der Rückstand in wenig Petroläther gegossen und abfiltriert oder aber im Vakuum destilliert.

(p-Nitrobenzoesäure)-phenyl-imidchlorid

11 g (0.0475 Mol) p-Nitro-benzanilid wurden 5 Stunden umgesetzt. Es ergaben sich 11.5 g (97% d.Th.) gelbe Blättchen, die bei 117-119° (Lit. 120-121° ²⁵) schmolzen.

^{†)} Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert

Benzoessäure-(p-chlorphenyl)-imidchlorid

Nach zweistündiger Reaktionszeit ergaben sich aus 9.0 g (39 mMol) Benzoyl-p-chloranilin 8.0 g (82% d.Th.) farblose Nadeln, die bei 60-61° (Lit. 68°²⁶) schmolzen.

(p-Chlorbenzoessäure)-phenyl-imidchlorid

Nach 2 Stunden ergaben sich aus 10.5 g (45.5 mMol) p-Chlor-benzanilid 7.0 g (62% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 65-68° (Lit. 63-65°²⁷).

Benzoessäure-(p-nitrophenyl)-imidchlorid

Nach 6stündiger Reaktion bildeten sich aus 8.0 g (33 mMol) Benzoyl-p-nitranilin 7.5 g (88% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 114-116°.

N-Methyl-benz-imidchlorid

Nach einstündiger Reaktion von 8.0 g (51 mMol) N-Methyl-benzamid wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rest im Vakuum bei 15 Torr destilliert. Es ergaben sich 7.0 g (76% d.Th.) eines farblosen Öls. (Sdp. der Literatur: 112° bei 30 Torr²⁸, gefunden: 95°).

4. Umsetzungen der 5-Aryl- und 5-Alkyl-tetrazole mit den Imidchloriden

Allgemeine Vorschrift:

Eine Lösung von 3.0 mMol Imidchlorid und 5.0 mMol Tetrazol in 10 ccm wasserfreiem Pyridin wurde langsam auf dem Drahtnetz erwärmt und anschließend 1-5 Minuten unter Rückfluss gekocht. Es trat Stickstoffentwicklung und Verfärbung nach orangerot auf. Nach dem Abkühlen wurde mittels einer Gasbürette das Stickstoffvolumen gemessen. Die Lösung wurde dann unter Rühren in 150 ccm Wasser gegossen. Das überschüssige Tetrazol löste sich dabei als Pyridinsalz. Das Produkt wurde abfiltriert und einmal aus Essigester/Methanol umkristallisiert. Die theoretische Stickstoffausbeute war 75 ccm (korr.). Die Ausbeuten beziehen sich auf verwendetes Imidchlorid.

3,4-Diphenyl-5-(p-nitrophenyl)-1,2,4-triazol (I)

0.74 g 5-Phenyl-tetrazol und 0.78 g (p-Nitrobenzoessäure)-phenyl-imidchlorid wurden umgesetzt, wobei sich 71 ccm N₂ entwickelten. Das Produkt, farblose verfilzte Nadelchen, schmolz bei 268-270° und wurde in 81% d.Th. (0.830 g) erhalten.

M.S. 8 4.005 mg Substanz, 0.576 ccm N₂ bei 25° und 753 Torr

C₂₀H₁₄N₄O₂ (342.4) Ber. N 16.46 Gef. N 16.29

4-Phenyl-5-(p-nitrophenyl)-3-p-tolyl-1.2.4-triazol (V)

0.80 g 5-p-Tolyl-tetrazol und 0.78 g (p-Nitrobenzoesäure)-phenyl-imidchlorid wurden unter Bildung von 65 ccm N₂ umgesetzt. Es wurden 0.795 g (75% d.Th.) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 224-225° isoliert.

M.S. 9 4.210 mg Substanz, 10.93 mg CO₂, 1.75 mg H₂O
 5.051mg Substanz, 0.694 ccm N₂ bei 25.5° und 753 Torr

C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₂	(356.4)	Ber.	C	70.75	H	4.52	N	15.74
		Gef.	C	70.85	H	4.65	N	15.57

3-(p-Dimethylamino-phenyl)-5-(p-nitrophenyl)-4-phenyl-1.2.4-triazol (XII)

0.95g 5-p-Dimethylamino-phenyl-tetrazol und 0.70 g (p-Nitrobenzoesäure)-phenyl-imidchlorid wurden unter Bildung von 60 ccm N₂ umgesetzt. Die Ausbeute an ziegelroten, verfilzten Nadelchen war 0.833g oder 78% d.Th. Schmp. 234-236°.

M.S. 17a 4.138 mg Substanz, 0.671 ccm N₂ bei 24° und 722 Torr

C ₂₂ H ₁₉ N ₅ O ₂	(385.5)	Ber.	N	18.18	Gef.	N	17.71
---	---------	------	---	-------	------	---	-------

3-(p-Dimethylamino)-4-(p-nitrophenyl)-5-phenyl-1.2.4-triazol (XI)

0.95g 5-p-Dimethylamino-phenyl-tetrazol und 0.78 g Benzoesäure-(p-nitrophenyl)-imidchlorid wurden umgesetzt, wobei 78 ccm N₂ gebildet wurden. Vom Produkt, orange verfilzte Nadelchen, wurden 1.06 g (92% d.Th.) erhalten. Schmp. 260-262°.

M.S. 17b 3.937 mg Substanz, 0.642 ccm N₂ bei 26° und 723 Torr

C ₂₂ H ₁₉ N ₅ O ₂	(385.5)	Ber.	N	18.18	Gef.	N	17.71
---	---------	------	---	-------	------	---	-------

3-(p-Methoxyphenyl)-5-(p-nitrophenyl)-4-phenyl-1.2.4-triazol (X)

0.88 g 5-p-Methoxyphenyl-tetrazol und 0.78 g (p-Nitrobenzoesäure)-phenyl-imidchlorid wurden unter Bildung von 68 ccm N₂ umgesetzt. Die Ausbeute der gelben verfilzten Nadelchen war 0.820 g (74% d.Th.). Schmp. 222-225°.

M.S. 5 4.491 mg Substanz, 11.20 mg CO₂, 1.72 mg H₂O
 5.645 mg Substanz, 0.777 ccm N₂ bei 26° und 753 Torr

C ₂₁ H ₁₆ N ₄ O ₃	(372.5)	Ber.	C	67.75	H	4.33	N	15.10
		Gef.	C	68.05	H	4.29	N	15.57

3.5-Diphenyl-4-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (III)

0.74 g 5-Phenyl-tetrazol und 0.75 g Benzoessäure-(p-chlorphenyl)-imidchlorid wurden verwendet. Es entwickelten sich 78 ccm N_2 . Die Ausbeute an farblosen verfilzten Nadelchen vom Schmp. 256-258° war 0.864 g oder 87% d.Th.

M.S. 11 4.450 mg Substanz, 11.74 mg CO_2 , 1.79 mg H_2O
 5.684 mg Substanz, 0.630 ccm N_2 bei 27° und 753 Torr

$C_{20}H_{14}N_3Cl$ (332.5)	Ber. C	72.40	H	4.25	N	12.65
	Gef. C	72.00	H	4.50	N	12.49

4-(p-Chlorphenyl)-5-phenyl-3-tolyl-1.2.4-triazol (VII)

Es wurden 0.80 g 5-p-Tolyl-tetrazol und 0.75 g Benzoessäure-(p-chlorphenyl)-imidchlorid eingesetzt, worauf sich 75 ccm N_2 entwickelten. 0.865 g (79% d.Th.) farblose verfilzte Nadelchen wurden isoliert. Schmp. 217-218°.

M.S. 7 3.736 mg Substanz, 0.428 ccm N_2 bei 27° und 722 Torr
 $C_{21}H_{16}N_3Cl$ (346.8) Ber. N 12.13 Gef. N 12.38

4-(p-Chlorphenyl)-3-(p-methoxyphenyl)-5-phenyl-1.2.4-triazol (VIII)

0.88 g 5-p-Methoxyphenyl-tetrazol wurden mit 0.75 g Benzoessäure-(p-chlorphenyl)-imidchlorid unter Bildung von 71 ccm N_2 umgesetzt. Es bildeten sich 0.800 g (74% d.Th.) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 169-171°.

M.S. 13 4.182 mg Substanz, 0.421 ccm N_2 bei 25.5° und 753 Torr
 $C_{22}H_{16}N_3OC_1$ (362.8) Ber. N 11.61 Gef. N 11.41

3-(p-Chlorphenyl)-4.5-diphenyl-1.2.4-triazol (II)

0.74 g 5-Phenyl-tetrazol und 0.75 g (p-Chlorbenzoessäure)-phenyl-imidchlorid wurden unter Bildung von 73 ccm N_2 umgesetzt. Das Produkt, farblose verfilzte Nadelchen, wurde in 77% (0.765 g) Ausbeute isoliert. Schmp. 242-244°.

M.S. 6 4.272 mg Substanz, 11.38 mg CO_2 , 1.59 mg H_2O
 4.660 mg Substanz, 0.504 ccm N_2 bei 25.5° und 753 Torr

$C_{20}H_{14}N_3Cl$ (332.4)	Ber. C	72.40	H	4.25	N	12.65
	Gef. C	72.70	H	4.16	N	12.25

3-(p-Chlorphenyl)-4-phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol (VI)

0.80 g 5-p-Tolyl-tetrazol und 0.75 g (p-Chlorbenzoessäure)-phenyl-imidchlorid wurden verwendet. Es entwickelten sich 79 ccm N_2 . Die Ausbeute an farblosen verfilzten Nadelchen betrug 0.815 g oder 79% d.Th. Schmp. 264-266°.

M.S. 10 4.417 mg Substanz, 0.467 ccm N₂ bei 25° und 753 Torr

C₂₁H₁₆N₃Cl (346.4) Ber. N 12.13 Gef. N 12.00

3-(p-Chlorphenyl)-5-(p-methoxyphenyl)-4-phenyl-1.2.4-triazol (IX)

0.88 g 5-p-Methoxyphenyl-tetrazol und 0.75 g (p-Chlorbenzoesäure)-phenyl-imidchlorid wurden verwendet. Stickstoffausbeute: 74 ccm. Das Produkt, farblose verfilzte Nadelchen, schmolz bei 230-232° und wurde in 76% (0.824 g) Ausbeute erhalten.

M.S. 4.870 mg Substanz, 0.484 ccm N₂ bei 25° und 753 Torr

C₂₁H₁₆N₃OC1 (362.8) Ber. N 11.61 Gef. N 11.28

3-(p-Chlorphenyl)-5-isopropyl-4-phenyl-1.2.4-triazol (XIII)

1.12 g (10 mMol) 5-Isopropyl-tetrazol wurden mit 1.50 g (6 mMol) (p-Chlorbenzoesäure)-phenyl-imidchlorid unter Bildung von 108 ccm N₂ (72%) umgesetzt. Das Produkt wurde zur Reinigung dreimal aus Benzol Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 171-173°. Ausbeute. 1.078 g (61% d.Th.). Farblose Nadeln.

M.S. 20 2.873 mg Substanz, 0.363 ccm N₂ bei 25° und 712 Torr

C₁₇H₁₆N₃Cl (298.8) Ber. N 14.06 Gef. N 13.56

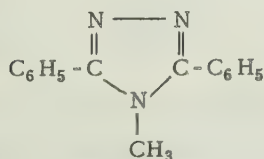
3.5-Diphenyl-4-methyl-1.2.4-triazol (IV)

0.74 g 5-Phenyl-tetrazol wurden mit 0.5 g N-Methyl-benz-imidchlorid unter Bildung von 84 ccm N₂ umgesetzt. Vom Produkt, farblosen Plättchen, wurden 0.225 g (32% d.Th.) isoliert. Schmp. 237-240°.

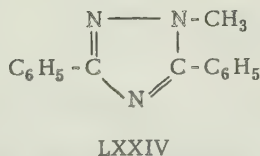
M.S. 14 3.757 mg Substanz, 0.622 ccm N₂ bei 27° und 722 Torr

C₁₅H₁₃N₃ (235.3) Ber. N 17.88 Gef. N 17.90

Durch Methylierung von 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (XXV) mit Dimethylsulfat wurde die isomere Verbindung, 3.5-Diphenyl-1-methyl-1.2.4-triazol (LXXIV), dargestellt, die einen Schmp. von 82-85° (Lit. 85°²⁹) hatte.



IV



LXXIV

II. Acylierende Ringöffnung von 5-Phenyl-tetrazol mit Aryl-isocyanaten und Phenyl-isothiocyanat

1. 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-oxdiazol (XIV)

Eine Mischung von 1.46 g (10 mMol) 5-Phenyl-tetrazol und 5 ccm Phenyl-isocyanat wurde auf 140-150° erhitzt. Nach einer Stunde waren 245 ccm N₂, die theoretische Menge, entwichen. Das überschüssige Phenyl-isocyanat wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der kristalline, völlig farblose Rückstand wurde einmal aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 210-212°, Ausbeute 2.17 g (91% d.Th.) (Schmp. 217°¹¹). Das Produkt war in heisser 5proz. NaOH nicht löslich, aber ein wenig in halbkonz. HCl. Das IR-Spektrum zeigte eine scharfe N-H-Valenzschwingung bei 3.12 μ .

M.S. 16	4.610 mg Substanz,	11.94 mg CO ₂ ,	2.01 mg H ₂ O			
	3.139 mg Substanz,	0.525 ccm N ₂ bei 27° und 717 Torr				
C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O (237.3)	Ber.	C 70.88	H 4.64	N 17.65		
	Gef.	C 70.68	H 4.88	N 17.95		

2. 5-Anilino-2-phenyl-1.3.4-thiodiazol (XV)

Eine Mischung von 1.46 g (10 mMol) 5-Phenyl-tetrazol und 5 g Phenyl-isothiocyanat wurde auf freier Flamme fächelnd erhitzt. Innerhalb von 15 Minuten wurde die theoretische Menge Stickstoff (245 ccm) entbunden. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt in Petroläther gegossen und die sich ausscheidende Festsubstanz aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 197-200° (Lit. 199-200°¹³), Ausbeute. 0.890 g oder 35% d.Th. Farblose Nadeln. Das Produkt ist in heisser 5proz. NaOH nicht löslich. Im IR-Spektrum tritt eine scharfe N-H-Streckbande bei 3.08 μ auf. Die Substanz wurde nach G. YOUNG und W. EYRE¹³ aus Benzal-4-phenyl-thiosemicarbazon durch Oxydation mit FeCl₃ hergestellt. Beide Verbindungen waren identisch, wie das IR-Spektrum und der Mischschmelzpunkt zeigten.

M.S. 18	5.350 mg Substanz,	12.960 mg CO ₂ ,	2.250 mg H ₂ O			
	3.739 mg Substanz,	0.586 ccm N ₂ bei 27° und 720 Torr				
C ₁₄ H ₁₁ N ₃ S (253.3)	Ber.	C 66.32	H 4.35	N 16.61		
	Gef.	C 66.11	H 4.05	N 16.89		

3. 2-Phenyl-5-(α -naphthylamino)-1.3.4-oxdiazol (XVI)

Eine Lösung von 2.0 g (13.7 mMol) 5-Phenyl-tetrazol und 1.69 g (10 mMol) α -Naphthyl-isocyanat in 10 ccm Mesitylen wurde unter Rückfluss gekocht, wobei sich in 1½ Stunden die theoretische Menge N₂ entwickelte. Die nach dem Ab-

kühlen ausgefallene Substanz wurde mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2,16 g (7,53 mMol) oder 75% d.Th. Schmp. 187-189°. Farblose kleine Prismen. Schmp. des Analysenpräparats 192-194°.

M.S. 28 4.810 mg Substanz, 0.613 ccm N_2 bei 24° und 735 Torr

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (287.3) Ber. N 14.60 Gef. N 14.17

III. Acylierende Ringöffnung von 5-substituierten Tetrazolen mit Thiobenzoylchlorid

Das verwendete Thiobenzoylchlorid wurde nach H. STAUDINGER et al.³⁰ bereitet.

2,5-Diphenyl-1,3,4-thiodiazol (XVII)

Eine Lösung von 2,0 g (13,7 mMol) 5-Phenyl-tetrazol und 1,50 g (9,6 mMol) Thiobenzoylchlorid wurde in 10 ccm Pyridin 3 Stunden lang auf 70° erhitzt. N_2 -Ausbeute 183 ccm (Theorie 234). Nach dem Erkalten wurde die Mischung in Wasser gegeben und das ausfallende Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Aus 1,14 g Rohprodukt (50% d.Th.) mit Schmp. 134-138° wurden nach mehrfachem Umlösen farblose Blättchen mit Schmp. 141-143° (Lit.¹⁴ 141-142°) erhalten.

M.S. 38 3.080 mg Substanz, 7.970 mg CO_2 , 1.270 mg H_2O

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}$ (238.3) Ber. C 70.56 H 4.23
Gef. C 70.61 H 4.61

5-(p-Methoxyphenyl)-2-phenyl-1,3,4-thiodiazol (XVIII)

2,0 g (11,4 mMol) 5-p-Methoxyphenyl-tetrazol und 1,0 g (6,4 mMol) Thiobenzoylchlorid wurden unter Bildung von 140 ccm N_2 (Theorie 156 ccm) 2 Stunden lang bei 70° umgesetzt. Es wurden 0,945 g (3,53 mMol) oder 55% d.Th. farblose Nadelchen vom Schmp. 134-136° isoliert.

M.S. 44 4.539 mg Substanz, 0.420 ccm N_2 bei 23° und 725 Torr

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ON}_2\text{S}$ (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.18

2-Methyl-5-phenyl-1,3,4-thiodiazol (XIX)

2,5 g 5-Methyl-tetrazol (30 mMol) und 1,5 g (9,6 mMol) Thiobenzoylchlorid wurden unter Bildung von 200 ccm N_2 (Theorie 234 ccm) 3 Stunden lang bei 80° umgesetzt. Es wurden 0,660 g (3,75 mMol) oder 39% d.Th. farblose Blättchen

vom Schmp. 104-106° erhalten. Die Substanz wurde aus Cyclohexan umkristallisiert.

M.S. 46 1.906 mg Substanz, 0.275 ccm N₂ bei 22° und 726 Torr

C₉H₈N₂S (176.2) Ber. N 15.91 Gef. N 15.95

IV. Darstellung und Thermolyse des 1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1.2.3-triazols

1-Benzyl-4,5-diphenyl-1.2.3-triazol

Es wurde nach der von CURTIUS et al.¹⁵ angegebenen Vorschrift gearbeitet. Es wurden dort keine Reaktionszeit und Temperatur angegeben. Reaktionszeit 1/2 Stunde, Temperatur 150°. Ausbeute 94% d.Th. Schmp. 110-112° (Lit. 111°). Grosse farblose Prismen aus Alkohol.

4,5-Diphenyl-1.2.3-triazol

Es wurde dieselbe Vorschrift benutzt, wie sie R.H. WILEY³¹ zur Reduktion der entsprechenden 4,5-Dicarboxy-Verbindung angibt. Der einzige Unterschied bestand in der Aufarbeitung. Nach dem Verdampfen des flüssigen Ammoniaks wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und dieses mit 2n NaOH ausgezogen. Das Produkt war in starker Säure so gut löslich wie in Base. In essig-saurer Lösung war es am unlöslichsten. Ausbeute 41% d.Th., Schmp. 132-135° (Lit.³² 139°).

1-Benzoyl-4,5-diphenyl-1.2.3-triazol

Eine Lösung von 1.0 g (4.52 mMol) 4,5-Diphenyl-1.2.3-triazol und 0.80 g (5.7 mMol) Benzoylchlorid in 5 ccm Pyridin wurde 5 Minuten gekocht. Es erfolgte keine Stickstoffentwicklung. Die Lösung wurde in Wasser gegossen und der ausfallende Festkörper aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.121 g (76% d.Th.) bei 161-164° schmelzende farblose Nadeln.

M.S. 26 2.416 mg Substanz, 0.293 ccm N₂ bei 24° und 710 Torr

C₂₁H₁₅ON₃ (325.4) Ber. N 12.93 Gef. N 13.02

Im Schmelzpunktsröhrchen zersetzte sich die Substanz noch nicht bei 235°. Das UV-Spektrum zeigte Maxima bei 210 mμ und 247 mμ, die fast dieselbe Extinktion aufwiesen wie die entsprechenden Maxima beim 1-Benzyl-1.2.3-triazol (210 mμ, 250 mμ).

Zersetzung in siedendem Diphenyl

Eine Lösung von 1.0 g 1-Benzoyl-4.5-diphenyl-1.2.3-triazol in 4.0 g schmelzpunktreinem Diphenyl wurde auf die Siedetemperatur des Diphenyls erhitzt (254°). Nach 3 Stunden hatten sich 63 ccm N₂ (Theorie 63 ccm) entwickelt. Im Sublimationsapparat wurde das Diphenyl bei 90° im Wasserstrahlvakuum innerhalb von zwei Stunden absublimiert. Der Rückstand wurde in wenig Methanol aufgenommen. Beim Stehen im Kühlschrank fielen in zwei Anteilen insgesamt 275 mg 2.4.5-Triphenyl-1.3-oxazol (XX) (29% d.Th.) in farblosen Blättchen vom Schmp. 107-110° aus. Das Analysenpräparat schmolz bei 110-112° (Lit. ³³ 114°) nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol. Mischschmp. mit nach ³³ hergestelltem Material 110-112°.

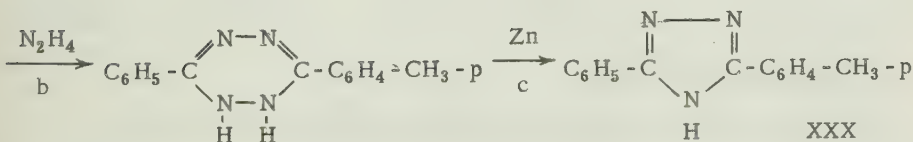
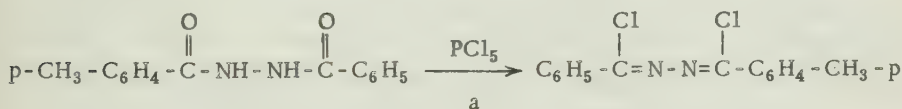
M.S. 36	3.591 mg Substanz,	11.208 mg CO ₂ ,	1.700 mg H ₂ O					
	3.915 mg Substanz,	0.167 ccm N ₂ bei 22° und 719 Torr						
C ₂₁ H ₁₅ NO	(297.3)	Ber.	C	84.84	H	5.38	N	4.70
		Gef.	C	85.17	H	5.30	N	4.67

V. Versuche zur Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol

1. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in aromatischen Nitrilen

a) 3-Phenyl-5-p-tolyl-1.2.4-triazol (XXX)

Folgende Methode erwies sich als die beste ³⁶ (Der Literaturstelle wurden nur Schritt a und b entnommen):



12 g (0.047 Mol) N-Benzoyl-N'-p-toluyyl-hydrazin wurden mit 40 g (0.194 Mol) PCl₅ zusammengerieben und anschliessend 20 Minuten auf 120-140° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse in Äther aufgenommen und von der Hauptmenge des unverbrauchten PCl₅ rasch abfiltriert. Dann wurde die

ätherische Lösung auf Eis gegossen und schliesslich mit NaHCO_3 -Lösung ausgezogen, um die letzten Spuren POCl_3 zu entfernen. Die ätherische Lösung wurde eingeeengt und die ausfallenden Kristalle (Schmp. $88-91^\circ$) abfiltriert.

Das erhaltene Bis- α -chlor-benzal-(p-methyl)-benzal-hydrazin wurde mit 6.0 g Hydrazinhydrat eine Stunde in absolutem Alkohol unter Rückfluss erhitzt. Beim anschliessenden Einengen der Lösung fielen gelbe Kristalle vom Schmp. $181-185^\circ$ (Zers.) aus. Das so erhaltene Dihydro-tetrazin wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und mit 5.0 g Zinkstaub versetzt. Nach 20 Minuten Kochen unter Rückfluss wurde die farblose Lösung in 200 ccm Wasser gegossen. Nach dem Abkühlen wurde filtriert. Schmp. $159-166^\circ$. Ausbeute über drei Stufen 3.1 g oder 28% d.Th. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser schmolz die Substanz bei 183° bis 185° (Lit. ³⁵ 170°).

M.S. 21 3.394 mg Substanz, 0.555 ccm N_2 bei 25° und 712 Torr

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3$	(235.3)	Ber.	N	17.87	Gef.	N	17.55
--	---------	------	---	-------	------	---	-------

b) 3.5-Di-p-tolyl-1.2.4-triazol

Eine Mischung von 5.0 g (0.0427 Mol) p-Tolunitril und 7.0 g Wasserfreies Hydrazin wurde 24 Stunden unter Rückfluss gekocht. Es resultierten gelbe Kristalle (Di-p-tolyl-dihydro-tetrazin), die erst mit Cyclohexan und dann mit Wasser gründlich gewaschen wurden. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung mit 7.0 g Zinkstaub in 130 ccm Eisessig eine halbe Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurden 200 ccm Wasser zugegeben und abkühlen gelassen. Die Ausbeute war nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig 4.1 g (39% d.Th.) und der Schmp. lag bei $245-246^\circ$ (Lit. ³⁵ 248°). Für die Analyse wurde die Substanz noch einmal aus Alkohol umkristallisiert und 24 Stunden bei 150° über P_2O_5 getrocknet.

M.S. 19 3.168 mg Substanz, 8.991 mg CO_2 , 1.745 mg H_2O
 3.312 mg Substanz, 0.524 ccm N_2 bei 27° und 723 Torr

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3$	(249.3)	Ber.	C	77.08	H	6.06	N	16.86
		Gef.	C	77.45	H	6.16	N	17.12

c) Die Zersetzungsversuche

Die HCl-katalysierte Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in Benzonitril

Eine Lösung von 1.4 g (9.6 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 15 ccm Benzonitril wurde unter Durchleiten eines trockenen HCl-Stroms 4 Stunden auf $140-150^\circ$ erhitzt. Das Produkt wurde in Äther aufgenommen und mit 5 • 25 ccm 5proz. NaOH intensiv geschüttelt. Die alkalischen Auszüge wurden mit Äther gewaschen.

Der Neutralteil wurde eingedampft und ergab 350 mg einer roten Schmiere. Aus dem alkalischen Auszug fielen beim Ansäuern 1.070 g (47% d.Th.) 3,5-Diphenyl-1.2.4-triazol vom Schmp. 185-188° aus. Der Mischschmp. mit authent. Material war 186-189°.

HCl-katalysierte Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in p-Tolunitril

Eine von trockenem HCl durchströmte Lösung von 1.5 g (10.3 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 17 g p-Tolunitril wurde 2 Std. auf 140-150° erhitzt. Die Mischung wurde danach in Äther gelöst und mit NaHCO₃-Lösung ausgezogen. Beim Ansäuern fielen farblose Kristalle aus: 0.215 g (14% d.Th.) vom Schmp. 210-211° (Ausgangsmaterial). Die ätherische Lösung wurde nun mit 4 · 25 ccm 5proz. NaOH ausgezogen. Eine fünfte Portion enthielt kein Triazol mehr. Schmp. 158-165°, Ausbeute 0.887 g.

Eine quantitative Bestimmung des Gehaltes an Diphenyl-triazol und an p-Tolyl-phenyl-triazol gelang mittels IR-Analyse. Wegen der Schwerlöslichkeit wurden die Banden bei 740 cm⁻¹ (p-Tolyl-phenyl-triazol) und bei 727 cm⁻¹ (Diphenyl-triazol) im KBr-Pressling verglichen. Ausser dem Spektrum der im Versuch erhaltenen Triazol-Fraktion wurden noch zwei Spektren angefertigt:

- a) 40.4% Diphenyl-triazol und 59.6% p-Tolyl-phenyl-triazol
b) 49.8% " " 50.2% "

Von der im Versuch erhaltenen Triazol-Mischung wurden 0.9646 mg eingewogen. Durch den Vergleich der drei Spektren wurden in der Analysenprobe folgende Mengen berechnet: 0.427 mg Diphenyl-triazol und 0.587 mg p-Tolyl-phenyl-triazol. Errechnete Einwaage 1.014 mg, Unterschied 3.6%. Neben diesen im Gewichtsverhältnis 42:58 auftretenden Triazolen scheinen keine weiteren Substanzen aufzutreten. Wegen der mangelnden Reproduzierbarkeit des Pulversystems und der Stärke des KBr-Presslings ist die Absolutbestimmung mit grösseren Fehlern behaftet als die Relativangabe.

Gesamtausbeute auf Grund des umgesetzten 5-Phenyl-tetrazols 61%. 37% des umgesetzten Tetrazols gehen in Diphenyl-triazol über. Bei dem Versuch wurde die erhaltene Triazol-Fraktion durch Umkristallisieren getrennt. Sechsmaliges Umkristallisieren aus Alkohol Wasser ergab reines p-Tolyl-phenyl-triazol (XXX).

HCl-katalysierte Zersetzung von 5-(p-Tolyl)-tetrazol in Benzonitril

Der Versuch wurde völlig analog dem vorigen ausgeführt. Die erhaltene Triazol-Fraktion wurde dreimal aus Benzol umkristallisiert und schmolz dann bei 217-225°, während sie zuerst bei 199-206° geschmolzen war. Die Substanz wurde dann noch dreimal aus Alkohol umkristallisiert und schmolz dann bei 243-246°. Mischschmp. mit authent. Di-p-tolyl-triazol 244-246°.

Es wurde versucht, wie im vorigen Versuch, den Gehalt an den zwei Triazol-Verbindungen quantitativ mit der IR-Methode zu bestimmen; aber die ungünstige Lage der in Frage kommenden Banden liess diesen Versuch aussichtslos erscheinen.

Thermolyse von 5-Phenyl-tetrazol in p-Tolunitril

Eine Lösung von 2.0 g (13.7 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 15 ccm p-Tolunitril wurde 3 Stunden unter Rückfluss (217°) gekocht. Die Lösung wurde in Äther aufgenommen und erschöpfend mit 2n NaOH ausgezogen. Es ergaben sich 1.020 g eines Triazol-Gemisches, dessen Zusammensetzung mit der oben erwähnten IR-Methode festgestellt wurde, wobei sich ergab, dass in der Mischung 8% $\pm$ 4% 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol enthalten waren. Der Rest der Lösung wurde mit 2n NaOH ausgezogen, was 215 mg (13% d.Th.) 4-Amino-3,5-diphenyl-1,2,3-triazol vom Schmp. 255° ergab. Im Neutralteil befanden sich noch 50 mg eines Gemisches, das nach der Farbe zu schliessen aus Diphenyl-dihydro-tetrazin und Diphenyl-tetrazin bestand (Ausbeute: 3% d.Th.). Ausbeute an Diphenyl-triazol 7%, an p-Tolyl-phenyl-triazol 29% d.Th.

2. Zerfall von 5-Phenyl-tetrazol in Anilin

Eine Lösung von 2.0 g (13.7 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 10 ccm Anilin wurde 28 Stunden unter Rückfluss gekocht (184°), wobei sich 330 ccm N₂ (94% d.Th.) entwickelten. Das Anilin wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde in Essigester aufgenommen. Beim Abkühlen fielen aus der Lösung 1.150 g 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (XXVIII) vom Schmp. 290-292° aus. Die Substanz war in IR-Spektrum und Mischschmp. mit einer Probe identisch, die aus 5-Phenyl-tetrazol und Benzanilid-imidchlorid hergestellt worden war. Auch zeigte sie den gleichen Schmp. wie ein nach ¹² bereitetes Präparat. Die Mutterlauge wurde eingedampft und mit wenig Alkohol aufgenommen. Beim Abkühlen ergaben sich noch 55 mg XXVIII. Die Lösung wurde eingedampft und die resultierenden Kristalle mit 2n NaOH behandelt. 256 mg XXV gingen in Lösung (Schmp. 178-182°). Den Rest bildeten 110 mg XXVII mit Schmp. 245-250°.

Ausbeuten:

3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol (XXVIII) 3.04 mMol (44% d.Th.)

3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (XXV) 1.16 mMol (17% d.Th.)

3,5-Diphenyl-4-amino-1,2,4-triazol (XXVII) 0.47 mMol (7% d.Th.)

Zwei Parallelversuche wurden nur auf XXVIII aufgearbeitet und ergaben 52 bzw. 62% d.Th.

3. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in p-Chloranilin

Eine Lösung von 3.0 g (20.6 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 15 g p-Chloranilin wurde eine Stunde unter Rückfluss gekocht (231°). Es entwickelte sich die theor. N₂-Menge. Das Lösungsmittel wurde mit 2n HCl entfernt. Der feste Rückstand wurde mit Methanol ausgekocht. Ausbeute 1.415 g (4.26 mMol) oder 41% d.Th. mit Schmp. 249-251°. Bei dem Produkt handelte es sich nach IR-Spektrum und Mischschmp. um 3.5-Diphenyl-4-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (III).

4. Zersetzung von 5-Phenyl-tetrazol in N-Methylanilin und Phenol

Die folgenden Ansätze wurden einheitlich aufgearbeitet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Äther aufgenommen. Dabei fiel meist schon ein Teil des 4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazols (XXVII) aus. Die ätherische Lösung wurde dann zur Gewinnung des 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazols (XXV) erschöpfend mit 2n NaOH und zur Gewinnung von XXVII mit 2n HCl ausgezogen. Im Neutralteil befanden sich Diphenyl-tetrazin (XXII) und Diphenyl-tetrazin (XXIII).

Versuch in N-Methylanilin: 3.0 g (20.6 mMol) 5-Phenyl-tetrazol wurden 6 Stunden in 10 ccm N-Methylanilin (194°) gekocht; N₂-Ausbeute 470 ccm (Theorie 520 ccm). Einige wasserlösliche Kristalle sublimierten in den Kühler. Die angesäuerte Lösung roch stark nach HN₃ und ergab mit FeCl₃ die charakteristische rote Färbung.

2 Versuche in Phenol: 3.0 g (20.6 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 10 ccm Phenol, 22 Stdn. bei 181°.

Es wurden die folgenden Ausbeuten in % d.Th. erhalten:

	in N-Methylanilin	in Phenol
3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol (XXV)	24	47, 56
4-Amino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (XXVII)	42	11, 9
Diphenyl-dihydro-tetrazin und Diphenyl-tetrazin		7, 9
Diphenyl-dihydro-tetrazin (XXII)	4	

5. Zerfall von 5-Phenyl-tetrazol in 1.3-Dimethoxy-benzol

Eine Lösung von 5.0 g (34.25 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 30 ccm 1.3-Dimethoxy-benzol wurde 6 Stdn. auf 200° erhitzt. Während der Reaktion wurde ein langsamer N₂-Strom durch die Apparatur geleitet, der nach dem Passieren des Reaktionskolbens und eines aufgesetzten Rückflusskühlers in eine Falle, die mit 20.00 ccm eingestellter 1n NaOH beschickt war, geleitet wurde. Nach Abschluss der Reaktion wurde der Falleninhalte auf 100.00 ccm verdünnt und in Portionen

mit n 10 NaOH titriert. Als Mittelwert der Titrationen ergab sich eine Ausbeute an HN_3 von 0,26 g (3,95 mMol, 15% d.Th.).

Die festen Produkte wurden wie in den vorausgehenden Versuchen isoliert. Es wurden 25% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Ausbeuten (bezogen auf verbrauchtes 5-Phenyl-tetrazol):

XXV = 32, XXVII = 10, XXII + XXIII = 24% d. Th.

6. Zerfall von 5-Phenyl-tetrazol in Benzylamin

Eine Lösung von 1,46 g (10 mMol) 5-Phenyl-tetrazol in 7 ccm Benzylamin wurde 23 Stdn. unter Rückfluss (185°) gekocht. N_2 -Ausbeute 250 ccm (Theorie 253 ccm). Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abgezogen und der Rest in Äther aufgenommen. Ausziehen mit NaHCO_3 -Lösung ergab, dass kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war. Beim Ausschütteln mit 2n NaOH und Ansäuern wurde ein farbloses Produkt isoliert, das aus 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol (XXV) und 2,5-Diphenyl-4-benzyl-1,2,4-triazol (XXIX) bestand. Durch Umkristallisieren aus Benzol, in dem XXV schwerlöslich ist, wurden 235 mg XXIX (15% d.Th.) mit Schmp. 210-215° und 150 mg XXV (14% d.Th.) mit Schmp. 180-183° gefasst. Ausserdem wurden noch durch Ausziehen mit 2n HCl 70 mg (6% d.Th.) 3,5-Diphenyl-4-amino-1,2,4-triazol (XXVII) vom Schmp. 250-255° isoliert. Das IR-Spektrum von XXIX war fast identisch mit dem des 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazols (XXVIII). Nach mehrfachem Umlösen aus Alkohol/Wasser schmolzen die farblosen Nadeln des 3,5-Diphenyl-4-benzyl-1,2,4-triazols (XXIX) bei 215-217°.

M.S. 72 2,883 mg Substanz, 0,363 ccm N_2 bei 23° und 712 Torr

$\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (311,4) Ber. N 13,50 Gef. N 13,60

7. Weitere Versuche zum Zerfallsmechanismus des 5-Phenyl-tetrazols.

Reaktion des 3,6-Diphenyl-dihydro-tetrazins in Anilin

Eine Lösung von 2,0 g Diphenyl-dihydro-tetrazin in 20 ccm Anilin wurde 50 Stdn. unter Stickstoff rückflussgeköcht. Die Reaktionsmischung wurde wie üblich aufgearbeitet. Im Neutralteil befand sich noch 10% Ausgangsmaterial. Aus dem basischen Anteil wurden nach Abtrennen des Diphenyl-amino-triazols (XXVII) 520 mg N, N'-Diphenyl-benzamidin (13% d.Th.) isoliert. Es wurde durch Schmp. und Mischschmp. (139-141° bzw. 140-142°) mit authent. Material identifiziert. Die eingedampfte Mutterlauge roch deutlich nach Benzonitril, das aber nicht bestimmt wurde, da es ja hauptsächlich mit dem Anilin abdestilliert war. Ausbeuten, bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial: 3,4,5-Triphenyl-1,2,4-triazol 22%, 3,5-Diphenyl-4-amino-1,2,4-triazol 16%, 3,5-Diphenyl-1,2,4-triazol 3% d.Th. Ein zweiter Versuch wurde analog ausge-

führt, nur der Lösung 0.5 g Anilinhydrochlorid zugefügt. Reaktionszeit 30 Minuten. Ausbeuten: 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol 69%, 3.5-Diphenyl-4-amino-1.2.4-triazol 29% d.Th.

Erhitzen von 3.5-Diphenyl-4-amino-1.2.4-triazol in Anilin

Eine Lösung von 2.0 g XXVII in 10 ccm Anilin wurde 23 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Dabei färbte sich die Lösung schwarz. Durch Ausziehen mit Säure und Base nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden nach Umkristallisieren der stark verschmutzten Produkte 80% Ausgangsmaterial und 11% d.Th. 3.5-Diphenyl-1.2.4-triazol isoliert.

Reaktion von Benzanilid-imidchlorid mit wasserfreiem Hydrazin

Eine Lösung von 2.0 g (9.3 mMol) Benzanilid-imidchlorid in 10 ccm reinem Pyridin wurde bei Zimmertemperatur mit einer Emulsion von 4.0 g (125 mMol) wasserfreiem Hydrazin in 20 ccm Pyridin 10 Minuten geschüttelt. Nach Zusatz von 50 ccm Methylenchlorid wurden Pyridin und Hydrazin mit Wasser ausgezogen. Das Lösungsmittel wurde dann im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand, ein rotes Öl, wurde mit 10 ccm Methanol versetzt. Im Kühlschrank fielen 150 mg (0.384 mMol) oder 8% gelbe Nadelchen aus. Das IR-Spektrum zeigte eine scharfe N-H-Valenzschwingung bei 2.9μ . Die Substanz wird bei $150-160^{\circ}$ weich und farblos; sie schmilzt endgültig bei $260-270^{\circ}$. Dabei destilliert eine farblose Flüssigkeit (wohl Anilin) aus der Heizzone. Bei der Substanz handelt es sich wohl um α, α' -Dianilino-benzazin (XXXVI).

M.S. 30 2.996 mg Substanz, 0.397 ccm N_2 bei 26° und 724 Torr

$C_{26}H_{22}N_4$ (390.5) Ber. N 14.35 Gef. N 14.41

Eine kleine Probe der Substanz (50 mg) wurde in einem Tropfen Anilin 20 Minuten auf 180° erhitzt. Aufnehmen in Methanol ergab 38 mg (100%) 3.4.5-Triphenyl-1.2.4-triazol. Mischschmp. $290-293^{\circ}$.

Molekulargewichtsbestimmung von 5-Phenyl-tetrazol

Die Bestimmung wurde nach Rast in Campher durchgeführt. Bei einer Mess-temperatur von $143-150^{\circ}$ ergaben sich Werte von 157 bzw. 156. Monomeres 5-Phenyl-tetrazol hat ein Molekulargewicht von 146.

VI. Thermolyse von 2.5-disubstituierten Tetrazolen

1. Die Thermolyse von 2.5-Diphenyl-tetrazol in Verbindungen HX.

Darstellung des 2.5-Diphenyl-tetrazols

Ein von O. DIMROTH und S. MERZBACHER ³⁷ angegebenes Verfahren wurde in abgeänderter Form verwendet.

Eine Lösung von 55.5 g (0.283 Mol) Benzal-phenylhydrazin und 35 g (0.294 Mol) Phenylazid und 15 g (0.65 Mol) Natrium in 300 ccm Methylglykol wurde 7 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Die dunkle Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 500 ccm 2n HCl versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltriert. Der Festkörper liess sich durch Waschen mit Methanol fast völlig entfärben und zeigte einen Schmp. von 96-100°. Ausbeute 38.5 g (0.174 Mol) oder 61% d.Th. Nach Umlösen aus Methanol schmolz die Substanz bei 101-103° (Lit. ³⁷ 100-102°). Auf diese Art konnte das von den Autoren verwendete Bombenrohr vermieden werden.

Bei den nun folgenden Thermolysen sind die Zerfallstemperaturen als Badtemperaturen zu verstehen, ausser, wenn der Siedepunkt des Lösungsmittels im Bereich von 150-170° lag.

1-Benzoyl-2.2-diphenyl-hydrazin (XXXVII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 10 ccm Phenol 3 Stdn. rückflussgekocht, wobei sich 98% des erwarteten N₂ abschied. Das Phenol wurde in Wasser aufgelöst und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.037 g (7.07 mMol) oder 79% d.Th., Schmp. 191-193°. Mischschmp. mit Material, das durch Benzoylierung von unsym. Diphenyl-hydrazin hergestellt worden war, 192-194°. Die IR-Spektren waren identisch.

1-Benzoyl-2-phenyl-2-β-naphthyl-hydrazin (XXXVIII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol in 5 g β-Naphthol wurden 3 Stdn. auf 170-180° erhitzt. Die N₂-Ausbeute war quantitativ. Das β-Naphthol wurde mit NaOH entfernt, das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Rohausbeute 955 mg (2.7 mMol) oder 31% d.Th., Reinschmp. 221-222°.

M.S. 42 5.079 mg Substanz, 0.371 ccm N₂ bei 24° und 722 Torr

C₂₃H₁₈N₂O (338.4) Ber. N 8.26 Gef. N 7.97

N,N'-Dibenzoyl-phenyl-hydrazin (XXXIX)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol in 2 g Benzoesäure wurden 3 Stunden auf 170-180° erhitzt. N₂-Ausbeute 102%. Die Benzoesäure wurde mit NaHCO₃-

Lösung entfernt, das Produkt mit Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.376 g (7.5 mMol) oder 83% d.Th., Schmp. 176-178°. Mischschmp. mit Material, das durch Benzoylierung von Phenyl-hydrazin hergestellt wurde 176-178° (Lit. ⁵⁵ 177-178°).

Thiobenzoesäure-S-phenyl- β -phenyl-hydrazid (XL)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 8 ccm Thiophenol rückflussge-
kocht (169°). N₂-Ausbeute quantitativ. Nach dem Abdestillieren des Lösungs-
mittels wurde das Produkt aus Petroläther umgelöst: 2.402 g (7.96 mMol, 88%
d.Th.) farblose Nadeln. Schmp. 75-77°.

M.S. 31 4.336 mg Substanz, 0.364 ccm N₂ bei 25° und 710 Torr
 3.709 mg Substanz, 10.170 mg CO₂, 1.830 mg H₂O

C ₁₉ H ₁₆ N ₂ S (304.4)	Ber.	C	74.96	H	5.30	N	9.20
	Gef.	C	74.83	H	5.52	N	8.98

Beim Kochen mit Methanol Salzsäure trat sofort der Geruch des Thiophenols
auf. Nach drei Stunden wurden 60% des Ausgangsmaterials zurückgewonnen neben
wenig β -Benzoyl-phenyl-hydrazin (Schmp. 164-166°), das durch den Misch-
schmp. mit authent. Material identifiziert wurde.

S-(p-Tolyl)-N'-phenyl-thiobenzhydrazid (XLI)

1.0 g (4.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 3 g p-Thiokresol 2¹/₂ Stdn.
auf 160-175° erhitzt, wobei sich 96% der erwarteten N₂-Menge abschieden.
Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt, hellgelbe Plättchen
(1.348 g oder 4.24 mMol und 94% d.Th.), wurde aus Alkohol umkristallisiert.
Schmp. 82.5-84°.

M.S. 71 2.370 mg Substanz, 6.582 mg CO₂, 1.240 H₂O
 4.058 mg Substanz, 0.320 ccm N₂ bei 22° und 713 Torr

C ₂₀ H ₁₈ N ₂ S (318.4)	Ber.	C	75.43	H	5.70	N	8.80
	Gef.	C	75.79	H	5.85	N	8.56

(α -Anilino-benzal)-phenyl-hydrazin (XLII)

3.0 g (13.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 15 ccm Anilin 8 Stdn. auf
160-170° erhitzt. 96% des erwarteten N₂ wurden entwickelt. Das Lösungsmittel
wurde abdestilliert und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute
2.892 g (10.05 mMol) oder 75% d.Th. Schmp. 172-175°. Mischschmp. mit
nach ²⁸ hergestelltem Material 173-175°. Die IR-Spektren waren identisch.

(α -p-Chloranilino-benzal)-phenyl-hydrazin (XLIII)

1.0 g (4.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 3 g p-Chloranilin 3 Stdn. auf 160-170° unter Bildung von 96% des erwarteten N₂ erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 470 mg (1.47 mMol) oder 33% d.Th., Schmp. 155-157°. Farblose Kristalle.

M.S. 62 4.174 mg Substanz, 0.490 ccm N₂ bei 23° und 714 Torr

C₁₉H₁₆N₃Cl (321.8) Ber. N 13.05 Gef. N 12.72

(α -Diphenylamino-benzal)-phenyl-hydrazin (XLIV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 4 g Diphenylamin 4 Stdn. unter Bildung von 98% der erwarteten N₂-Menge auf 160-161° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt, farblose Nadeln, aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 783 mg (2.16 mMol) oder 24% d.Th. Schmp. 153-154.5°.

M.S. 52 3.284 mg Substanz, 9.960 mg CO₂, 1.750 mg H₂O

3.572 mg Substanz, 0.380 ccm N₂ bei 25° und 718 Torr

C₂₅H₂₁N₃ (363.4) Ber. C 82.61 H 5.82 N 11.56

Gef. C 82.77 H 5.96 N 11.51

(α -Benzylamino-benzal)-phenyl-hydrazin (XLV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol in 5 ccm Benzylamin wurden 2 Stdn. unter Bildung von 102% der erwarteten N₂-Menge auf 185° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und nach langem Stehen in Äther fiel das Produkt aus und wurde aus Äther umkristallisiert. Ausbeute 1.330 g (4.42 mMol) oder 49% d.Th. farblose Nadeln. Schmp. 83-85°.

M.S. 55 2.930 mg Substanz, 8.570 mg CO₂, 1.040 mg H₂O

3.664 mg Substanz, 0.466 ccm N₂ bei 25° und 720 Torr

C₂₀H₁₉N₃ (301.4) Ber. C 79.70 H 6.35 N 13.94

Gef. C 79.82 H 6.26 N 13.80

2. 1.3-Dipolare Additionen des C, N-Diphenyl-nitrilimins

a) Aromatische Aldehyde

2.4.5-Triphenyl- Δ^2 -1.3.4-oxdiazolin (XLVI)

3.0 g (13.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 10 ccm Benzaldehyd 1½ Stdn. unter Rückfluss (179°) gekocht, wobei sich die erwartete N₂-Menge quantitativ abschied. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Petroläther

umkristallisiert. Ausbeute an farblosen Kristallen 3.06 g (10.2 mMol) oder 75% d.Th., Schmp. 115-116°.

M.S. 29 4.303 mg Substanz, 0.385 ccm N₂ bei 25° und 710 Torr

C₂₀H₁₆N₂O (300.3) Ber. N 9.33 Gef. N 9.57

Beim 3stündigen Kochen von 300 mg in 10 ccm 50proz. Methanol trat Geruch nach Benzaldehyd auf. 153 mg (72%) Reaktionsprodukt erwiesen sich im Schmp. (163-166°) und in der Mischprobe (164-166°) mit authent. Material als Benz-phenyl-hydrazid (Lit. ⁵⁴ 168°).

2.4-Diphenyl-5-(p-chlorphenyl)-Δ²-1.3.4-oxdiazolin (XLVII)

1.0 g (4.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurde in 2.5 g p-Chlorbenzaldehyd 3 Stdn. unter Bildung von 96% der berechneten N₂-Menge auf 160-170° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Äther/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute an farblosen Nadeln 750 mg (2.24 mMol) oder 50% d.Th. Schmp. 118-119°.

M.S. 64 3.124 mg Substanz, 8.200 mg CO₂, 1.310 mg H₂O
3.268 mg Substanz, 0.248 ccm N₂ bei 25° und 716 Torr

C₂₀H₁₅N₂OC1 (334.8) Ber. C 71.74 H 4.52 N 8.37
Gef. C 71.63 H 4.69 N 8.18

2.4-Diphenyl-5-(p-nitrophenyl)-Δ²-1.3.4-oxdiazolin (XLVIII)

1.0 g (4.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurde in 3 g p-Nitrobenzaldehyd und 10 ccm Anisol 3¹/₂ Stdn. auf 155° erhitzt; N₂-Ausbeute 100%. Die Lösungsmittel wurden im Vakuum abdestilliert und das Produkt aus Benzol umkristallisiert. Ausbeute an farblosen Nadeln 950 mg (2.75 mMol) oder 61% d.Th., Schmp. 150-152°.

M.S. 15 3.333 mg Substanz, 8.500 mg CO₂, 1.380 mg H₂O
3.762 mg Substanz, 0.425 ccm N₂ bei 22° und 701 Torr

C₂₀H₁₅N₃O₃ (345.4) Ber. C 69.55 H 4.38 N 12.17
Gef. C 69.59 H 4.63 N 12.06

b) Benzalanilin

1.3.4.5-Tetraphenyl-Δ²-1.2.4-triazolin (XLIX)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 5 g Benzalanilin 3¹/₄ Stdn. unter Bildung von 98% der berechneten N₂-Menge auf 160-170° erhitzt. Das Lösungs-

mittel wurde abdestilliert und das Produkt, gelbe Prismen, aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.605 g (4.27 mMol) oder 48% d.Th., Schmp. 112-114° (Lit. ³⁸ 120°).

M.S. 53a 3.550 mg Substanz, 10.777 mg CO₂, 1.810 mg H₂O
3.380 mg Substanz, 0.342 ccm N₂ bei 24° und 726 Torr

C ₂₆ H ₂₁ N ₃ (375.45)	Ber.	C	83.17	H	5.64	N	11.19
	Gef.	C	82.84	H	5.70	N	11.11

Die Literaturvorschrift ³⁸ konnte nicht reproduziert werden. Statt in Alkohol muss man das (α-Anilino-benzal)-phenyl-hydrazin (XLII) 3 Stdn. unter N₂ in Benzaldehyd ohne Alkohol kochen. Ausbeute 35% d.Th., Mischschmp. 111-112°. Die IR-Spektren der Substanzen waren identisch.

c) Aromatische Nitrile

1.3.5-Triphenyl-1.2.4-triazol (L)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 15 ccm Benzonitril 6 Stdn. lang auf 150-160° erhitzt. N₂-Ausbeute 100%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 1.71 g (5.75 mMol) oder 64% d.Th. an farblosen Prismen. Schmp. 104.5-106°.

M.S. 23 3.061 mg Substanz, 0.411 ccm N₂ bei 25° und 711 Torr

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ (297.3)	Ber.	N	14.14	Gef.	N	14.34
--	------	---	-------	------	---	-------

Die Substanz wurde nach ³⁹ aus Phenyl-hydrazin, Benzonitril und Natrium unabhängig dargestellt. Beide Substanzen waren nach Mischschmp. und IR-Spektrum identisch.

1.3-Diphenyl-5-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (LI)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 5 g p-Chlorbenzonitril 4 Stdn. auf 155-165° erhitzt, wobei sich 100% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum langsam absublimiert und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.55 g (4.68 mMol) oder 52% d.Th. an farblosen Kristallen vom Schmp. 135-136°.

M.S. 32 4.786 mg Substanz, 0.540 ccm N₂ bei 24° und 729 Torr

C ₂₀ H ₁₄ N ₃ Cl (331.6)	Ber.	N	12.60	Gef.	N	12.44
---	------	---	-------	------	---	-------

d) Aktivierte Olefine und α, β -ungesättigte Carbonyl-Verbindungen

1.3-Diphenyl-4.7-endomethylen-5.6-cyclopenteno-3a.4.5.6.7.7a-hexahydro-indazol (LII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 10 ccm Dicyclopentadien 3 Stdn. auf 160-165° erhitzt, wobei sich 100% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt, grünliche Nadeln, aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.01 g (6.16 mMol) oder 68% d.Th., Schmp. 172-174°. Die Substanz war in Mischschmp. und IR-Spektrum mit der Substanz identisch, die aus Benz-phenyl-hydrazidchlorid und Dicyclopentadien entsteht¹⁹.

1.3-Diphenyl-3a.4.5.9b-tetrahydro-naphtho-(1.2)-pyrazol (LIII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 5 ccm 1.2-Dihydro-naphthalin 3 Stdn. auf 155-165° erhitzt. N₂-Ausbeute 98%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 2.440 g (7.5 mMol) oder 84% d.Th. grünliche Nadeln vom Schmp. 138-148°. Der Schmp. verbesserte sich nur unwesentlich durch Umlösen. Eine Probe, die bei 143-149° schmolz, wurde zur Analyse gegeben.

M.S. 50	3.200 mg Substanz,	9.982 mg CO ₂ ,	1.820 mg H ₂ O
	3.696 mg Substanz,	0.301 ccm N ₂ bei 25° und 719 Torr	
C ₂₃ H ₂₀ N ₂	(324.4)	Ber. C 85.15 H 6.21 N 8.64	
		gef. C 85.13 H 6.36 N 8.82	

1.3.5-Triphenyl-4-carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin (LIV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 7 ccm Zimtsäureäthylester 8 Stunden auf 155-165° erhitzt, wobei sich 97% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.862 g (7.73 mMol) oder 86% d.Th., gelbe Körner vom Schmp. 113-116°. Der Schmp. bleibt auch nach Umkristallisation unscharf. Die Analyse ergibt die richtigen Werte¹⁹. Die Substanz wurde mit Chloranil in siedendem Xylol dehydriert. Nach 20 Stdn. wurde zu 50% d.Th. eine Substanz isoliert, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 142-145° schmolz. Mischschmp. mit LXI 144-145°.

1.3-Diphenyl-4.5-trans-dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin (LVI)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 5 g Fumarsäure-dimethylester 3 Stdn. auf 160-170° erhitzt, wobei sich 94% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.667 g (7.9 mMol) oder 88% d.Th. Gelbliche Plättchen vom Schmp. 148-150°.

M.S. 56 3.110 mg Substanz, 7.660 mg CO₂, 1.480 mg H₂O
 3.553 mg Substanz, 0.271 ccm N₂ bei 25° und 724 Torr

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338.4) Ber. C 67.45 H 5.36 N 8.28
 Gef. C 67.21 H 5.32 N 8.32

Die Substanz wurde mit Chloranil in siedendem Xylol dehydriert. Nach 20 Stunden wurde in 76% Ausbeute eine Substanz isoliert, die bei 151-152° schmolz. Mischschmp. mit LXII 151-152°. Die IR-Spektren waren identisch.

cis- und trans-1.3-Diphenyl-4.5-dicarbomethoxy- Δ^2 -pyrazolin (LVI u. LV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 5 ccm Maleinsäure-dimethylester 4 Stdn. auf 160-170° erhitzt, wobei sich 97% der berechneten N₂-Menge abschied. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 1.550 g (4,6 mMol) oder 56% d.Th. der trans-Verbindung vom Schmp. 148-150° und 110 mg (0.33 mMol) oder 4% d.Th. der leichter löslichen cis-Verbindung vom Schmp. 141-143°. Mischschmp. 134-141°. Die cis-Verbindung stellt lange gelbliche Nadeln dar. Sie konnte aus dem Maleinanhydrid-Produkt (siehe folgenden Versuch) unabhängig dargestellt werden. Die trans-Verbindung ist in Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem aus dem vorhergehenden Versuch erhaltenen Material identisch. Analyse der cis-Verbindung (aus Methanol umkristallisiert):

M.S. 54 3.143 mg Substanz, 7.810 mg CO₂, 1.530 mg H₂O
 3.838 mg Substanz, 0.295 ccm N₂ bei 25° und 724 Torr

C₁₉H₁₈N₂O₄ (338.4) Ber. C 67.45 H 5.36 N 8.28
 Gef. C 67.81 H 5.45 N 8.38

1.3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin-4.5-dicarbonsäure-anhydrid (LVII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 6 g Maleinsäure-anhydrid und 20 ccm absolutem Anisol 5 Stunden auf 155° erhitzt. Gasausbeute 115%. Ob es sich bei dem zusätzlich entwickelten Gas um CO oder CO₂ handelte, wurde nicht untersucht. Die Lösungsmittel wurden abdestilliert und das Produkt aus absolutem Benzol umkristallisiert. Ausbeute 1.21 g (4.1 mMol) oder 37% d.Th. eines grünlichen Kristallpulvers vom Schmp. 190-192° (Zers.). Dieser Schmp. wird nur erreicht, wenn das Röhrchen bei 180° in das Bad gegeben wird, sonst erfolgt schon vorher Zersetzung.

M.S. 65 2.958 mg Substanz, 7.600 mg CO₂, 1.110 mg H₂O
 4.280 mg Substanz, 0.376 ccm N₂ bei 23° und 715 Torr

C₁₇H₁₂N₂O₃ (292.3) Ber. C 69.85 H 4.11 N 9.58
 Gef. C 70.11 H 4.20 N 9.53

Nach 1½ stündigem Kochen der Substanz mit NaHCO₃-Lösung und nachfolgendem Verestern mit Diazomethan wurde eine 60proz. Ausbeute von LVI erhalten (trans-Ester).

Nach 75stündigem Stehenlassen in wässrigem Aceton bei Zimmertemperatur und nachfolgendem Verestern mit Diazomethan wurde zu 72% der cis-Ester (LV) isoliert. In beiden Fällen wurde die Identität der Substanzen durch Mischschmp. und IR-Spektrum gesichert.

Wurde das 2.5-Diphenyl-tetrazol in überschüssigem Maleinsäure-anhydrid als Solvens bei einer Badtemperatur von 160-170° zersetzt, so wurde bei sonst gleichem Ansatz schnell viel mehr Gas entwickelt als 100proz. N₂-Ausbeute entspräche. Als 150% der berechneten Gasmenge entwichen war, wurde das Maleinanhydrid abdestilliert und der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 180-200° (0.001 Torr) gingen 700 mg eines bald erstarrenden Öls über. Ausbeute 3.2 mMol oder 35% d.Th., Schmp. 82-84° nach dem Umkristallisieren aus Alkohol (Lit. ⁴⁰ 84°). Auch das IR-Spektrum widersprach der Annahme nicht, dass es sich hier um 1.3-Diphenyl-pyrazol handelte.

M.S. 58	2.982 mg Substanz,	8.950 mg CO ₂ ,	1.450 mg H ₂ O		
	3.448 mg Substanz,	0.389 ccm N ₂ bei 23° und 729 Torr			
C ₁₅ H ₁₂ N ₂	(220.3)	Ber.	C 81.72	H 5.45	N 12.73
		Gef.	C 81.90	H 5.44	N 12.48

5-Methyl-1.3-diphenyl-4-carbäthoxy-pyrazol (LVIII)

1,0 g (4.5 mMol) Diphenyl-tetrazol wurde in 5 ccm Acetessigester 2 Stdn. auf 160-170° erhitzt, wobei sich 104% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand einer Hochvakuumdestillation unterworfen. Bei 170-180° (0.01 Torr) ging das Produkt über. Ausbeute 0.920 g (3.0 mMol) oder 67% d.Th., Schmp. 102-104° nach Umkristallisation aus Cyclohexan/Äther (Lit. ⁴¹ 105°). Das IR-Spektrum des Rohprodukts war mit dem der Reinsubstanz identisch.

M.S. 57	3.398 mg Substanz,	9.297 mg CO ₂ ,	1.730 mg H ₂ O		
	4.050 mg Substanz,	0.342 ccm N ₂ bei 24° und 719 Torr			
C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	(306.4)	Ber.	C 74.48	H 5.88	N 9.14
		Gef.	C 74.66	H 5.70	N 9.18

Unter Verwendung von O-Äthyl-acetessigester und O-Acetyl-acetessigester als Lösungsmittel wurden völlig analoge Versuche durchgeführt. Es wurde jeweils das gleiche Produkt in Ausbeuten von 19 und 62% d.Th. isoliert.

Die unabhängige Darstellung des Produktes ist unten bei der Darstellung der 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) beschrieben.

1.3-Diphenyl-4.9-dioxo-4.9-dihydro-naphtho-(2.3)-pyrazol (LIX)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 3 g 1.4-Naphthochinon 2 Stunden auf 160-170° erhitzt, wobei sich 96% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde durch Lösen in Äther entfernt und das Produkt aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 2.680 g (7.7 mMol) oder 85% d.Th. gelbe Nadeln vom Schmp. 257-259°. Die Carbonylbande lag im IR-Spektrum bei 5.96 µ, was für Chinone typisch ist. Läge die Substanz in der reduzierten Form vor, so müsste der Analysenwert für Wasserstoff bei 4.57% liegen.

M.S. 60 3.544 mg Substanz, 10.220 mg CO₂, 1.300 mg H₂O
 3.113 mg Substanz, 0.233 ccm N₂ bei 25° und 726 Torr

C ₂₃ H ₁₄ N ₂ O ₂	(350.4)	Ber.	C	78.84	H	4.03	N	7.99
		Gef.	C	78.70	H	4.10	N	8.19

1.3-Diphenyl-3a-methyl-4.9-dioxo-3a,4.9.9a-tetrahydro-naphtho-(2.3)-pyrazol (LX)

0.5 g (2.25 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 0.6 g 2-Methyl-1.4-naphthochinon und 5 ccm Anisol 3 Stdn. auf 155°C erhitzt. N₂-Ausbeute 92%. Das Lösungsmittel wurde in Äther gelöst und das Produkt aus Chloroform umkristallisiert. Ausbeute 270 mg (0.74 mMol) oder 33% d.Th. farbloses Kristallpulver vom Schmp. 245-247°. Die Carbonylbande lag im IR-Spektrum bei 5.63, was für Monoarylketone typisch ist; eine O-H-Bande war nicht erkennbar.

M.S. 69 3.300 mg Substanz, 9.480 mg CO₂, 1.400 mg H₂O
 3.659 mg Substanz, 0.259 ccm N₂ bei 25° und 720 Torr

C ₂₄ H ₁₈ N ₂ O ₂	(366.4)	Ber.	C	78.66	H	4.95	N	7.65
		Gef.	C	78.39	H	4.75	N	7.68

e) Alkine

1.3.5-Triphenyl-4-carbäthoxy-pyrazol (LXI)

1.2 g (5.4 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 4 g Phenyl-propionsäure-äthylester 3½ Stdn. auf 160-170° erhitzt. N₂-Ausbeute 103%. Die Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Petroläther versetzt, worauf das Produkt auskristallisierte. Ausbeute 1.67 g (4.55 mMol) oder 84% d.Th. farblose Nadeln. Schmp. 143-145° nach dem Umlösen aus Alkohol.

M.S. 45 2.920 mg Substanz, 8.340 mg CO₂, 1.430 mg H₂O
 4.992 mg Substanz, 0.357 ccm N₂ bei 25° und 721 Torr

C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ (368.4)	Ber.	C	78.24	H	5.47	N	7.60
	Gef.	C	77.94	H	5.48	N	7.77

Die Substanz wurde in 12proz. methanolischer KOH gekocht. Nach 9 Stdn. ergaben sich 89% einer Säure, die bei 239-241° (Zers.) schmolz (Lit. ⁴² 238°).

Diese Säure wurde 1 Stunde auf 245° erhitzt. Nach dem Abkühlen und Umlösen aus Alkohol wurde 1.3.5-Triphenyl-pyrazol in 97% d.Th. erhalten. Schmp. 136-138° (Lit. ⁴² 139.5°). Der Mischschmp. mit authent. Material war 136-138°. Die IR-Spektren der beiden Substanzen waren identisch.

1.3-Diphenyl-4.5-dicarbomethoxy-pyrazol (LXII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol in 5 ccm Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester entwickelten während 1/2 Stde. bei 160-170° 102% d.Th. an Stickstoff. Nach dem Abziehen des überschüssigen Acetylenesters wurde das Produkt einer HV-Destillation unterworfen. Bei 210-230° (0.001 Torr) ging ein bald erstarrendes Öl über, das aus Alkohol umkristallisiert wurde. 1.699 g (5.06 mMol, 56% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 152-154° (Lit. ⁴³ 150.5-151.5°).

M.S. 51 3.536 mg Substanz, 8.782 mg CO₂, 1.560 mg H₂O
 3.739 mg Substanz, 0.284 ccm N₂ bei 25° und 719 Torr

C ₁₉ H ₁₆ N ₂ O ₄ (336.4)	Ber.	C	67.80	H	4.75	N	8.32
	Gef.	C	67.78	H	4.94	N	8.23

Strukturbeweis siehe beim Versuch in Fumarester und unten bei der Darstellung der 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4).

1.3.4.5-Tetraphenyl-pyrazol (LXIII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol setzten in 4 g Diphenyl-acetylen in 6 Stunden bei 155-165° die berechnete Menge Stickstoff frei (235 ccm). Nach Abdestillieren des Lösungsmittels kristallisierten 1.14 g Addukt (3.1 mMol, 34% d.Th.) aus Alkohol. Mehrfaches Umlösen aus Alkohol führte zu farblosen, bei 213-215° schmelzenden Blättchen.

M.S. 70 2.241 mg Substanz, 0.156 ccm N₂ bei 24° und 702 Torr

C ₂₇ H ₂₀ N ₂ (372.4)	Ber.	N	7.52	Gef.	N	7.39
--	------	---	------	------	---	------

1.3-Diphenyl-pyrazol-5-aldehyd-di-n-propyl-acetal (LXIV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol setzten beim 1 1/2 stündigen Erhitzen auf 170-175° in Propinal-di-n-propyl-acetal 102% der berechneten N₂-Menge frei.

Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum bei 190-205⁰ (0.001 Torr) destilliert. Ausbeute 2.82g (8.05 mMol) oder 89% der Theorie eines nicht kristallisierbaren Öls. Zur Identifizierung wurde die Substanz in einer 50/50-Mischung aus Aceton und halbkonz. HCl 48 Stdn. bei Raumtemperatur hydrolysiert. Zu 79% d.Th. resultierte ein Aldehyd (farblose Nadeln), der bei 137-139⁰ schmolz und ein bei 255-266⁰ (Zers.) schmelzendes 2.4-Dinitrophenylhydrazon ergab.

M.S. 61 3.012 mg Substanz, 8.587 mg CO₂, 1.390 mg H₂O
 3.320 mg Substanz, 0.342 ccm N₂ bei 25⁰ und 726 Torr

C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O (248.3)	Ber.	C	77.39	H	4.84	N	11.28
	Gef.	C	77.80	H	5.16	N	11.27

Dieser Aldehyd wurde 2 Stdn. mit nassem Ag₂O in Methylglykol gekocht. Neben 30% Ausgangsmaterial wurden 35% d.Th. an einer Säure isoliert, die bei 224-226⁰ (Zers.) schmolz. Es handelt sich um 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5). Darstellung dieser Säure siehe unten.

f) Isocyanate und Phenylsenföle

1.3.4-Triphenyl-1.2.4-triazolon-(5) (LXVI)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden mit 10 ccm Phenyl-isocyanat 2 Stunden bei 165⁰ unter Bildung von 102% der berechneten N₂-Menge behandelt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Chloroform/Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 2.045 g (6.54 mMol, 73% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 219-221⁰ (Lit. ⁴⁴ 217-218⁰). Das Produkt hat im IR-Spektrum eine starke Bande bei 5.85 μ, die für cyclische Harnstoff-Derivate typisch ist.

M.S. 39 3.993 mg Substanz, 0.490 ccm N₂ bei 25⁰ und 726 Torr

C ₂₀ H ₁₅ N ₂ O (314.4)	Ber.	N	13.41	Gef.	N	13.43
---	------	---	-------	------	---	-------

1.3.4-Triphenyl-1.2.4-thiotriazolon-(5) (LXVII)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 10 ccm Phenylsenföle 2 Stdn. auf 170⁰ erhitzt, wobei sich 101% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Die Lösung wurde mit Cyclohexan versetzt, die ausfallenden Kristalle aus Chloroform/Alkohol umgelöst. Ausbeute 860 mg (2.61 mMol, 29% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 183-185⁰ (Lit. ¹² 189-190⁰).

M.S. 40 4.115 mg Substanz, 0.468 ccm N₂ bei 23⁰ und 717 Torr

C ₂₀ H ₁₅ N ₃ S (329.4)	Ber.	N	12.76	Gef.	N	12.37
---	------	---	-------	------	---	-------

1.3-Diphenyl-2.4-triazolon-(5) (LXIV)

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 4 g Äthylurethan 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 160-170° erhitzt. N₂-Ausbeute 108%. Das Urethan wurde in Wasser aufgelöst und das zurückbleibende Öl mit Methanol behandelt, wobei Kristalle ausfielen, die aus Methanol umgelöst wurden. Ausbeute 410 mg (1.73 mMol, 19% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 230-231° (Lit. ⁴⁵ 229-230°), die in 2n HCl löslich sind.

M.S. 48 3.312 mg Substanz, 8.570 mg CO₂, 1.400 mg H₂O
 4.510 mg Substanz, 0.741 ccm N₂ bei 27° und 721 Torr

C ₁₄ H ₁₁ N ₃ O (237.25)	Ber.	C	70.87	H	4.67	N	17.71
	Gef.	C	70.61	H	4.73	N	17.73

3. Weitere Zerfallsreaktionen des 2.5-Diphenyl-tetrazols

In Benzylcyanid

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 10 ccm Benzylcyanid 3 Stdn. auf 160-170° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rückstand in Methanol aufgenommen, aus dem nach langem Stehen 1.3.4.6-Tetraphenyl-2.5-dihydro-tetrazin (LXV) ausfiel, das aus Alkohol umgelöst wurde. Ausbeute 23 mg (0.59 mMol, 13% d.Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 203-204° (Lit. ⁴⁶ 204°).

M.S. 33 3.178 mg Substanz, 9.342 mg CO₂, 1.550 mg H₂O
 5.243 mg Substanz, 0.691 ccm N₂ bei 25° und 728 Torr

C ₂₆ H ₂₀ N ₄ (388.45)	Ber.	C	80.41	H	5.15	N	14.42
	Gef.	C	80.22	H	5.46	N	14.46

In Dicyclohexyl-carbodiimid

Der Versuch wurde in analoger Weise wie oben durchgeführt. Es ergaben sich 15% d.Th. an Tetraphenyl-dihydro-tetrazin. Produkte einer Reaktion mit dem Carbodiimid wurden nicht gefasst.

In Dimethylanilin in Gegenwart von 5-Phenyl-tetrazol

2.0 g (9 mMol) Diphenyl-tetrazol wurden in 7 ccm Dimethylanilin und in Gegenwart von 3 g 5-Phenyltetrazol 3 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 160-170° erhitzt. N₂-Ausbeute 200%. Die Mischung wurde durch Ausziehen mit NaOH vom 5-Phenyl-tetrazol befreit und dann mit Methanol versetzt. Es fielen farblose Nadeln aus, die aus Methanol umgelöst wurden. Ausbeute 150 mg (0.48 mMol, 5% d.Th.), Schmp. 265-267° (Lit. ³⁶ 263°) 4-Anilino-3.5-diphenyl-1.2.4-triazol (LXIX).

M.S. 47 3.286 mg Substanz, 9.230 mg CO₂, 1.510 mg H₂O
 3.750 mg Substanz, 0.620 ccm N₂ bei 23° und 724 Torr

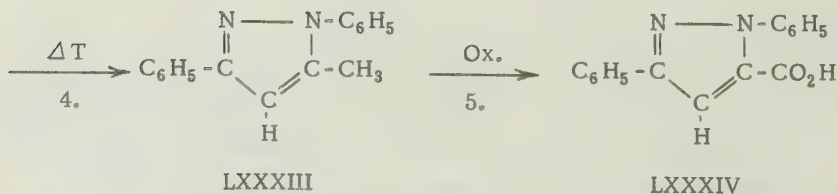
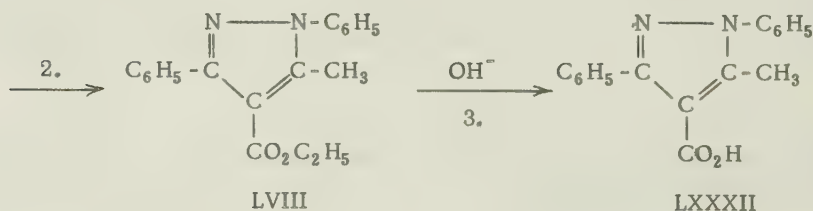
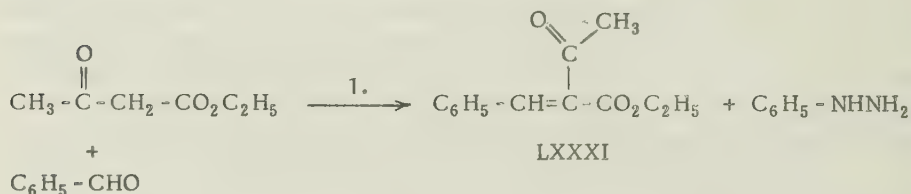
C ₂₀ H ₁₆ N ₄	(312.4)	Ber.	C	76.90	H	5.16	N	17.94
		Gef.	C	76.65	H	5.14	N	18.16

4. Darstellung einiger Vergleichspräparate

a) 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)

LXII (s.S. 57) wurde mit methanolischer KOH verseift. Die erhaltene Dicarbonsäure schmolz bei 198-200° (Zers.) (Lit. ⁴³ 195-197°). Eine Äquivalenttitration ergab ein MGW von 340 (Ber. 308). Diese Säure wurde 30 Minuten auf 200° erhitzt. Es ergab sich eine Säure, die nach Umlösen aus Alkohol bei 201-203° (Zers.) (Lit. ⁴³ 202-203°) schmolz. Eine Äquivalenttitration dieser 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) ergab ein MGW von 270 (Ber. 264).

b) 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (LXXXIV)



Verbindung LXXXII war ⁴⁰ durch Oxydation und nachfolgende Decarboxylierung zu 1.3-Diphenyl-pyrazol abgebaut worden.

Schritt 1: ⁴⁷ Kristallisation des Produktes wurde nicht abgewartet, sondern es wurde gleich weitergearbeitet.

Schritt 2: ⁴³ Da ein Ausfallen des Produktes nach der in der Lit. angegebenen Zeit nicht erfolgte, wurden 150 Mol-% Chloranil zugegeben. Nach der Aufarbeitung ergaben sich 22% der erwarteten Verbindung (LVIII). Der Mischschmp. ergab, dass sie mit der Verbindung identisch war, die aus der Zersetzung von 2.5-Diphenyl-tetrazol in Acetessigester resultierte.

Schritt 3: ⁴³ Ausbeute 60% nach dem Umkristallisieren aus Äther/Petroläther. Schmp. 45-47° (Lit. 47°).

Schritt 5: Eine Mischung von 2.0 g (8.5 mMol) 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol (LXXXIII), 6 g KMnO₄, 50 ccm Wasser und 50 ccm Pyridin wurde zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Filtrieren wurde die Mischung mit 2n HCl angesäuert und das nach dem Abkühlen ausfallende Produkt abgesaugt. Durch Um-lösen aus Methanol wurde es in 610 mg (2.6 mMol, 13%) Ausgangsmaterial (Schmp. 45-47°) und 530 mg (2.0 mMol, 24% d.Th.) 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) mit Schmp. 224-226° (Zers.) aufgetrennt. Eine Äquivalent-titration ergab ein MGW von 261 (Ber. 264).

M.S. 73 2.729 mg Substanz, 7.260 mg CO₂, 1.210 mg H₂O
 4.139 mg Substanz, 0.402 ccm N₂ bei 24° und 718 Torr

C ₁₆ H ₁₂ N ₂ O ₂	(264.3)	Ber.	C	72.71	H	4.58	N	10.60
		Gef.	C	72.60	H	4.96	N	10.79

5. Thermolyse von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol

a) Darstellung von 2-Methyl-5-phenyl-tetrazol

Die verwendete Vorschrift wurde von J. McFARLAND entwickelt ²². 5-Phenyl-tetrazol wurde in herkömmlicher Weise ⁴⁸ mit Dimethylsulfat methyliert. So wurde eine Ausbeute von 87% an methyliertem Tetrazol erhalten. Die Trennung vom mitentstandenen 1-Isomeren wurde am besten durch Wasserdampfdestillation erreicht. Diese Operation wurde an 30 g des Methylierungsgemisches ausgeführt. Nach Überdestillieren von 5 Litern Wasser wurde die Destillation abgebrochen. Aus dem Rückstand kristallisierten beim Abkühlen 15 g (50%) 1-Methyl-5-phenyl-tetrazol in Nadeln vom Schmp. 102-104° (Lit. ⁴⁹ 104-105°) aus. Das Destillat setzte Kristalle des 2-Isomeren ab, die nach einmaligem Um-lösen aus Petroläther bei 47-50° (Lit. ⁵⁰ 50.5-51°) schmolzen und 10 g (33%) wogen.

b) Die Thermolysen

1-Methyl-3-phenyl-5-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (LXX)

1.0 g (6.25 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurde in 5 g p-Chlorbenzonitril 3 Stdn. auf 223° erhitzt. N₂-Ausbeute 97%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Methanol umgelöst. Ausbeute 425 mg (1.58 mMol, 27% d.Th.) farblose Kristalle vom Schmp. 119-120°.

M.S. 22 2.595 mg Substanz, 0.366 ccm N₂ bei 24° und 710 Torr

C ₁₅ H ₁₂ N ₃ Cl	(269.7)	Ber.	N	15.54	Gef.	N	15.14
---	---------	------	---	-------	------	---	-------

1-Benzoyl-2-methyl-2-β-naphthyl-hydrazin (LXXI)

1.0 g (6.25 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurde in 3 g β-Naphthol 3 Stdn. auf 220° erhitzt. N₂-Ausbeute 69%. Das Lösungsmittel wurde in 2n NaOH, der Rückstand in Alkohol aufgelöst. 570 mg (2.06 mMol, 33% d.Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 172-174°.

M.S. 35 3.720 mg Substanz, 10.610 mg CO₂, 1.970 mg H₂O

2.896 mg Substanz, 0.267 ccm N₂ bei 22° und 719 Torr

C ₁₈ H ₁₆ N ₂ O	(277.3)	Ber.	C	77.97	H	6.14	N	10.11
		Gef.	C	77.83	H	5.93	N	10.09

Das Produkt wurde unabhängig synthetisiert. β-Naphthyl-methylamin wurde nitrosiert⁵¹, die Nitroso-Verbindung vorsichtig mit Zinkstaub in Eisessig reduziert⁵² und das Hydrazin-Derivat benzoyliert. Das Produkt schmolz bei 171-173° und war in Mischschmp. und IR-Spektrum mit dem Produkt der Tetrazol-Reaktion identisch.

Zerfall in p-Chloranilin

1.0 g (6.25 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurde in 3 g p-Chloranilin 2 Stdn. auf 220° erhitzt. N₂-Ausbeute 98%. Das Lösungsmittel wurde in 2n HCl gegeben, das Produkt abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. 300 mg (0.91 mMol, 29% d.Th.) farblose verfilzte Nadelchen vom Schmp. 258-259°. Das Produkt erwies sich in Mischschmp. und IR-Spektrum mit 3.5-Diphenyl-4-(p-chlorphenyl)-1.2.4-triazol (III) identisch.

1-Methyl-3.4.5-triphenyl-Δ²-pyrazolin (LXXII)

2.0 g (12.5 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurden in 5 g trans-Stilben 4½ Stdn. auf 215-225° erhitzt. N₂-Ausbeute 101%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und das Produkt aus Methanol umgelöst. 2.80 g (9 mMol, 72% d.Th.)

kleine farblose Prismen mit Grüntich und einem Schmp. von 98-100°.

M.S. 59	3.820 mg Substanz,	11.830 mg CO ₂ ,	2.170 mg H ₂ O			
	2.969 mg Substanz,	0.243 ccm N ₂ bei 23° und 728 Torr				
C ₂₂ H ₂₀ N ₂	(312.4)	Ber. C	84.60	H	6.41	N 8.98
		Gef. C	84.51	H	6.35	N 9.04

1-Methyl-3,5-diphenyl-4-carbäthoxy- Δ^2 -pyrazolin (LXXIII)

2.0 g (12.5 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurden in 4 ccm Zimtsäure-äthyl-ester 3 Stdn. auf 225-230° erhitzt. N₂-Ausbeute 97%. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert und der Rest bei 0.001 Torr und 190-210° destilliert. 3.45 g (11.2 mMol, 90% d.Th.) gelbes Öl. 800 mg des Öls wurden mit 1 g Chloranil in siedendem Xylol 7 Stdn. dehydriert. Ausbeute 510 mg 1-Methyl-3,5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-äthylester-(4) (64% d.Th.) mit Schmp. 72-74°.

M.S. 63	2.977 mg Substanz,	8.108 mg CO ₂ ,	1.470 mg H ₂ O			
	4.581 mg Substanz,	0.382 ccm N ₂ bei 24° und 724 Torr				
C ₁₉ H ₁₈ N ₂ O ₂	(306.3)	Ber. C	74.48	H	5.88	N 9.14
		Gef. C	74.32	H	5.52	N 9.13

Thermolyse ohne Lösungsmittel

2.0 g (12.5 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurden 6 Stdn. auf 225-230° erhitzt, wobei 1.3 Äquivalente Gas freigesetzt wurden. Aus 1.50 g Rückstand gingen bei 160-170° 0.01 Torr 350 mg (17%) Ausgangsmaterial mit Schmp. 40-45° über. Bei 190-200° folgten 785 mg 1-Methyl-3,5-diphenyl-1,2,4-triazol (LXXIV) vom Schmp. 75-80°. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan Schmp. 79-81°. Die Mischung mit authent. Material schmolz bei 79-81°; die IR-Spektren waren identisch. Zuletzt gingen bei 215-230° 116 mg Triphenyl-triazin (XXIV) mit Rohschmp. 225-227° über. Die Substanz wurde durch Mischschmp. und IR-Spektrum identifiziert.

Ausbeuten bezogen auf verbrauchtes Ausgangsmaterial: XXIV 8%, LXXIV 65% d. Th.

6. Thermolyse von 5-Methyl-2-phenyl-tetrazol

a) Darstellung des 5-Methyl-2-phenyl-tetrazols

Eine Vorschrift von O. DIMROTH und S. MERZBACHER⁵³ wurde abgeändert. 41 g (0.117 Mol) 2,4,6-Tribromphenylazid, 18 g (0.134 Mol) Acetaldehyd-phenylhydrazon, 7.5 g (0.33 Mol) Natrium und 230 ccm absoluter Alkohol wurden 9 Stdn. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde vom ausgefallenen Tribromanilin abgesaugt, aus dem Filtrat der Alkohol weitgehend abgezogen, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Um noch vorhandenes Acetaldehyd-phenyl-

hydrazon zu zerstören, wurde die Ätherphase 75 Min. mit dem gleichen Volumen halbkonz. HCl geschüttelt. Die organische Phase wurde dann vom Lösungsmittel befreit und einer HV-Destillation unterworfen. Die bei 100-110° (0.01 Torr) übergehende Fraktion wurde aufgefangen: 5.5 g (0.034 Mol, 32% d.Th.). Nach Umkristallisieren aus Petroläther lag der Schmp. bei 39-41° (Lit. ⁵³ 40°).

b) Die Thermolysen

1-Acetyl-2.2-diphenyl-hydrazin (LXXV)

240 mg (1.5 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurden in 1.0 g Phenol 1½ Stunden auf 181° erhitzt. Das Phenol wurde mit Wasser entfernt und das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 300 mg (1.33 mMol, 89% d.Th.), Schmp. 184-185.5°. Mischschmelzpunkt mit authent. Material 182.5-184°.

3-Methyl-1.5-diphenyl-1.2.4-triazol (LXXVI)

1.9 g (11.9 mMol) Methyl-phenyl-tetrazol wurden in 8 ccm Benzonitril 3½ Stunden auf 160-170° erhitzt, wobei sich 86% der berechneten N₂-Menge entwickelten. Das Lösungsmittel wurde abdestilliert, das Produkt mit Äther versetzt und mit 2n HCl ausgezogen. Die Substanz wurde mit NaOH freigesetzt und aus Cyclohexan umgelöst. Ausbeute 750 mg (3.2 mMol, 27% d.Th.) farblose Plättchen vom Schmp. 77-79°.

M.S. 43 3.650 mg Substanz, 10.240 mg CO₂, 1.820 mg H₂O
 3.850 mg Substanz, 0.621 ccm N₂ bei 24° und 722 Torr

C₁₅H₁₃N₃ (235.3)	Ber.	C	76.57	H	5.57	N	17.86
	Gef.	C	76.56	H	5.58	N	17.62

VII. Freisetzung des Diphenyl-nitrilimins aus Benz-N-phenyl-hydrazidchlorid

Das Benz-phenyl-hydrazidchlorid wurde aus Benzoyl-phenylhydrazin mit PCl₅ bereitet. Bezüglich Freisetzung des Diphenyl-nitrilimins und der Reaktionsbedingungen der 1.3-dipolaren Additionen vgl. G. WALLBILICH ¹⁹.

1.3-Diphenyl-5-cyano-Δ²-pyrazolin (LXXVII)

500 mg (2.16 mMol) Benz-phenyl-hydrazidchlorid, 1 ccm Acrylnitril und 1 ccm Triäthylamin wurden in 5 ccm Benzol ½ Stde. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurden 295 mg (90% d.Th.) Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 455 mg (1.79 mMol, 85% d.Th.) grünliche Körnchen vom Schmp. 135-138°.

M.S. 67 3.325 mg Substanz, 9.440 mg CO₂, 1.660 mg H₂O
 4.219 mg Substanz, 0.649 ccm N₂ bei 25° und 728 Torr

C ₁₆ H ₁₃ N ₃ (247.3)	Ber.	C	77.70	H	5.30	N	17.00
	Gef.	C	77.48	H	5.59	N	16.88

Das Produkt wurde 2 Stdn. in siedendem Xylol mit Chloranil dehydriert. Es ergaben sich farblose, feine Nadeln, die bei 133-135° schmolzen (76% d.Th.) und die im Gegensatz zu obigem Pyrazolin im IR-Spektrum eine Nitrilbande bei 4.46 μ zeigten. Das 1.3-Diphenyl-5-cyano-pyrazol wurde in einer Mischung von Schwefelsäure, Wasser und Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluss hydrolysiert. In 80% Ausbeute wurde 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) vom Schmp. 225-227° (Zers.) isoliert; Identifizierung durch Mischschmp. und IR-Spektrum.

5-Carbäthoxy-1.3-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (LXXVIII)

900 mg (3.9 mMol) Benz-phenyl-hydrazidchlorid, 1.5 ccm Acrylsäure-äthylester und 1.5 ccm Triäthylamin wurden in 10 ccm Benzol 45 Min. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurden 95% der berechneten Triäthylamin-hydrochlorid-Menge abfiltriert. Nach dem Verjagen der flüchtigen Anteile, wurde das Produkt aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 970 mg (3.3 mMol, 85% d.Th.) grünlichgelbe Nadelchen vom Schmp. 99-101°.

M.S. 34 3.495 mg Substanz, 0.300 ccm N₂ bei 25° und 723 Torr

C ₁₈ H ₁₈ N ₂ O ₂ (294.3)	Ber.	N	9.52	Gef.	N	9.35
---	------	---	------	------	---	------

Das Produkt wurde ebenso wie im vorigen Versuch dehydriert. Die farblosen Nadeln des 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-äthylesters-(5) schmolzen bei 84.5-86° und wurden in 94% d.Th. isoliert. Verseifung durch methanolische KOH ergab in 88% d.Th. 1.3-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) vom Schmp. 222-225° (Zers.); Identifizierung durch IR-Spektrum und Mischschmp.

2.2'-Spiro-bis-(3.5-diphenyl-1.3.4-thiodiazolin) (LXXX)

800 mg (3.48 mMol) Benz-phenyl-hydrazidchlorid und 1 ccm Triäthylamin wurden in 5 ccm CS₂ 20 Stdn. bei Zimmertemperatur und 1 Sde. bei 46° zur Reaktion gebracht. Es wurden 430 mg (91% d.Th.) Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach dem Verjagen der flüchtigen Anteile wurde das Produkt aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 510 mg (1.1 mMol, 63% d.Th.) farblose Blättchen vom Schmp. 147.5-149°. Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Rast ergab 425. Schwefel konnte qualitativ nachgewiesen werden.

M.S. 66 2.710 mg Substanz, 6.960 mg CO₂, 1.130 mg H₂O

C ₂₇ H ₂₀ N ₄ S ₂ (464.6)	Ber.	C	69.75	H	4.33
	Gef.	C	70.09	H	4.66

Ein zweiter Versuch, der gleich in siedendem CS₂ durchgeführt wurde, ergab nur 48% d.Th. des gleichen Produkts.

Reaktion in Diacetyl. 2.4-Diphenyl-5-methyl-5-acetyl-1.3.4- Δ^2 -ox-diazolin (LXXIX)

1.5 g (6.52 mMol) Benz-phenyl-hydrazidchlorid, 1 ccm Triäthylamin und 1.2 ccm Diacetyl in 10 ccm Benzol wurden 5 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es wurden 880 mg (99% d.Th.) Triäthylamin-hydrochlorid abfiltriert. Nach dem Verjagen der Lösungsmittel wurde das Produkt im HV destilliert. Nach dem Abnehmen eines Vorlaufs gingen 1.48 g (5.3 mMol, 81% d.Th.) des Produkts bei 160-170°/0.001 Torr als gelbliches Öl über. Bei der Destillation erfolgte teilweise Zersetzung unter Bildung schwarzer Krusten. Die Elementaranalyse ergab für C, H und N zu niedrige Werte.

300 mg des Produkts wurden über Nacht in 50proz. Aceton mit einem Tropfen konz. HCl bei Raumtemperatur stehen gelassen. 205 mg (89% d.Th.) Benzoyl-phenyl-hydrazin wurden isoliert und stimmten in Schmp. und Mischschmp. mit authent. Material überein (165-167°). Ein anderer Teil des Produktes wurde mit salzsaurer 2.4-Dinitro-phenyl-hydrazin-Lösung versetzt. Es wurden 110% des Bis-Hydrazons des Diacetyls vom Schmp. 305-310° (Lit. ⁵⁴ 315°) gebildet.

Literaturverzeichnis

- 1) R. Huisgen u. I. Ugi Chem.Ber. 90, 2914 (1957)
- 2) W.G. Finnegan, R.A. Henry u. E. Lieber J.Amer.chem.Soc. 75, 2023 (1953)
- 3) R.A. Henry, W.G. Finnegan u. E. Lieber J.Amer.chem.Soc. 76, 88 (1954)
- 4) R.A. Henry, W.G. Finnegan u. E. Lieber J.Amer.chem.Soc. 77, 2264 (1955)
- 5) P.A.S. Smith u. E. Leon ibid. 80, 4647 (1958)
J. Vaughan u. P.A.S. Smith J.org.Chem. 23, 1909 (1958)
- 6) R. Stollé u. F. Henke-Stark J.prakt.Chem. (2) 124, 290 (1930)
- 7) R. Stollé et al. Ber.dtsch.chem.Ges. 62, 1118 (1929)
- 8) A. Pinner Liebigs Ann.Chem. 298, 1 (1897)
- 9) R. Huisgen u. J. Sauer Unveröffentlichte Arbeiten aus unserem
Laboratorium (1957-1958)
Ang.Chem. 70, 272 (1958)
- 10) R. Huisgen, J. Sauer u. H.J. Sturm
- 11) R. Stollé u. E. Gaertner J.prakt.Chem. (2) 132, 209 (1932)
- 12) M. Busch u. C. Schneider ibid. (2) 89, 310 (1914)
- 13) G. Young u. W. Eyre J.chem.Soc. 79, 54 (1901)
- 14) R. Stollé u. W. Kind J.prakt.Chem. (2) 70, 423 (1904)
- 15) Th. Curtius u. K. Raschig ibid. (2) 125, 466 (1930)
- 16) F.R. Benson u. W.L. Savell Chem.Rev. 46, 1 (1950)
- 17) H.J. Sturm Dissertation, Univ. München (1960)
- 18) E. Müller u. W. Kreutzmann Liebigs Ann.Chem. 512, 264 (1934)
- 19) G. Wallbillich Diplomarbeit, Univ. München (1959)
- 20) K. Alder u. G. Stein Liebigs Ann.Chem. 485, 211 (1931)
501, 1 (1933)
- 21) W.v.E. Doering u. M. Finkelstein J.org.Chem. 23, 141 (1958)
C.A. Grob et al. Helv.chim.Acta, 41, 1191 (1958)
- 22) R. Huisgen u. J. McFarland Unveröffentlichte Ergebnisse aus
unserem Laboratorium (1957)
Gazz.chim.Ital. 80, 741 (1950)
- 23) G. Stagno D'Alcontres u. P. Grünanger
- 24) W.G. Finnegan, R.A. Henry u. R. Lofquist J.Amer.chem.Soc. 80, 3909 (1958)
- 25) R.C. Shah u. J.S. Chaubal J.chem.Soc. 1932, 651
- 26) H. Ley Ber.dtsch.chem.Ges. 31, 240 (1898)
- 27) R.C. Shah J.Indian chem.Soc. 27, 111 (1950)
- 28) H. v. Pechmann Ber.dtsch.chem.Ges. 28, 2362 (1895)

- 29) M.R. Atkinson u. J.B. Polya J.chem.Soc. 1954, 141
- 30) H. Staudinger u. J. Stegwart Helv.chim.Acta 3, 829 (1920)
- 31) R.H. Wiley, K.F. Hussmig J.org.Chem. 21, 190 (1956)
u. J. Moffat
- 32) R. Stollé, W. Münch u. W. Kind J.prakt.Chem. (2) 70, 433 (1904)
- 33) A. Schönberg Ber.dtsch.chem.Ges. 54, 242 (1921)
- 34) E. Müller u. L. Herrdegen J.prakt.Chem. (2) 102, 113 (1921)
- 35) A. Pinner u. N. Caro Ber.dtsch.chem.Ges. 27, 3273 (1894)
- 36) R. Stollé u. K. Thomä J.prakt.Chem. (2) 73, 288 (1906)
- 37) O. Dimroth u. S. Merzbacher Ber.dtsch.chem.Ges. 40, 2402 (1907)
- 38) M. Busch u. Ruppenthal Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 3006 (1910)
- 39) R. Engelhardt J.prakt.Chem. (2) 54, 143 (1896)
- 40) L. Knorr u. P. Duden Ber.dtsch.chem.Ges. 26, 111 (1893)
- 41) G. Minunni u. G. Lazzarini Atti Reali Lin. (5) I 19 (1906)
- 42) K. Franke Dissertation, Univ. München (1959)
- 43) K.v. Auwers u. H. Mauss Ber.dtsch.chem.Ges. 59, 611 (1926)
- 44) M. Busch u. A. Walter ibid. 36, 1357 (1903)
- 45) H.L. Wheeler u. J.G. Stathiropoulos Am.chem.J. 34, 117 (1905)
- 46) E. Bamberger u. J. Grob Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 523 (1901)
- 47) E. Knoevenagel ibid. 29, 172 (1896)
- 48) Org.Syntheses Coll. Vol. I p.58
- 49) E.K. Harvill, R.M. Herbst, J.org.Chem. 15, 662 (1950)
E.C. Schreiner u. C.W. Roberts
- 50) R.A. Henry J.Amer.chem.Soc. 73, 4470 (1951)
- 51) R. Pschorr u. W. Karo Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 3140 (1906)
- 52) E. Fischer Liebigs Ann.Chem. 190, 174 (1878)
- 53) O. Dimroth u. S. Merzbacher Ber.dtsch.chem.Ges. 43, 2899 (1910)
- 54) S.M. Mc Elvain, The Characterization of Organic Com-
pounds, The Macmillan Company (1953),
New York, p. 256
- 55) E. Fischer Liebigs Ann.Chem. 190, 128 (1878).

Lebenslauf

Am 26. Juli 1931 wurde ich in Berlin als Sohn des techn. Kaufmanns Dr. Hans-Joachim Seidel und seiner Ehefrau Esther-Maria geb. Olden geboren.

Von 1938-1942 besuchte ich die Volksschule in Berlin-Friedenau. Anschließend besuchte ich die hum. Gymnasien in Berlin-Steglitz, Rosenheim und das Maximiliansgymnasium in München, wo ich im Juni 1951 die Reifeprüfung ablegte. Im W.S. 1951-52 begann ich das Chemiestudium an der Universität München, wo ich im Juli 1954 die Diplomchemiker-Vorprüfung ablegte. Von Sept. 1954 bis Sept. 1956 studierte ich an der Cornell Universität in den USA und erwarb dort den Grad eines Master of Science. Im Juni 1957 legte ich an der Universität München die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Im Juli 1957 begann ich unter Leitung von Prof. Dr. R. Huisgen mit der Diplom- und Doktorarbeit.

Ab 1. Jan. 1959 arbeitete ich als wiss. Hilfskraft im Inst. für Org. Chemie der Universität München.

